ORSAY
n° d'ordre : 3087

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le TITRE de DOCTEUR 3e CYCLE

SPECIALITE : METALLURGIE SPECIALE : Option Métallurgie Structurale

PAR

Monsieur HERSUBENO Johannes Baptista de la Salle

SUJET : ASPECTS INTERGRANULAIRES DE L'OXYDATION DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES DANS LA VAPEUR D'EAU A 600° C

soutenue le 12 NOVEMBRE 1981 devant la Commission d'examen

MM. LACOMBE P. Président

BERANGER G.

DIXMIER J.

SANTARINI G.

TALBOT J.

ORSAY
n° d'ordre : 3087

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le TITRE de DOCTEUR 3e CYCLE

SPECIALITE : METALLURGIE SPECIALE : Option Métallurgie Structurale

PAR

Monsieur HERSUBENO Johannes Baptista de la Salle

SUJET : ASPECTS INTERGRANULAIRES DE L'OXYDATION DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES DANS LA VAPEUR D'EAU A 600° C

soutenue le 12 NOVEMBRE 1981 devant la Commission d'examen

MM. LACOMBE P. Président

BERANGER G.

DIXMIER J.

SANTARINI G.

TALBOT J.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS, A MA FEMME, A MES BEAUX-PARENTS

En témoignage de reconnaissance et d'affection

Ce travail a été réalisé au Commissariat à l'Energie Atomique dans les laboratoires du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

Je souhaite remercier le Gouvernement français et en particulier le Service de Coopération Technique Franco-Indonésienne du Ministère des Relations Extérieures grâce auxquels j'ai pu séjourner en France dans de bonnes conditions pour la réalisation de cette étude.

J'exprime mes remerciements à la Direction du Service des Relations Internationales du CEA, la Direction de la Division de Chimie et celle du Département de Chimie Appliquée et d'Etudes Analytiques du CEA pour m'avoir permis de préparer cette thèse.

Je tiens à remercier aussi l'Agence Nationale de l'Energie Atomique Indonésienne et en particulier la Direction du Centre de Recherches sur les Techniques Nucléaires de Bandung qui m'ont permis de continuer mes études en France jusqu'à la réalisation de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur H. Coriou, Chef du Service de la Corrosion, d'Electrochimie et de Chimie des Fluides qui a bien voulu me confier les moyens matériels nécessaires à la réalisation de cette étude en m'acceptant dans ses laboratoires.

A Monsieur J. Dixmier, Chef de la Section d'Etude de la Corrosion dans les Milieux Non Aqueux et dans les Usines de Retraitement, j'exprime également ma sincère reconnaissance pour l'attention qu'il m'a témoignée et pour m'avoir permis de réaliser cette étude dans d'excellentes conditions.

Je prie Monsieur P. Lacombe, Professeur à l'Université de Paris XI-Centre d'Orsay, d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour la sollicitude bienveillante avec laquelle il m'a prodigué ses conseils depuis le début de mes études en France et pour l'honneur qu'il m'a fait de bien vouloir présider mon jury de thèse.

J'exprime mes remerciements les plus respectueux à Monsieur G. Béranger, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne pour avoir bien voulu s'intéresser à cette étude et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur J. Talbot, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

J'adresse tout particulièrement à Monsieur G. Santarini, Chef du Laboratoire de Recherches sur les Sels Fondus, mes plus vifs remerciements pour l'intérêt avec lequel il a suivi l'évolution de mes expériences dans son laboratoire ; c'est grâce à sa direction, sa compétence et ses précieux conseils que ce travail a pu être réalisé et présenté sous forme d'une thèse.

Je voudrais remercier Monsieur G. Pinard-Legry, Chef de la Section d'Etude de la Corrosion Aqueuse, ainsi que le Département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, grâce auxquels j'ai pu disposer de polycristaux et de bicristaux d'aciers inoxydables.

Que Madame Verdant, trouve ici ma reconnaissance pour sa collaboration précieuse dans la recherche bibliographique.

J'exprime également mes remerciements à Messieurs Ph. Olivier, J.P. Dufourniaud, J.C. Tissier et J. Maillet pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont apportés au cours de différents examens.

Qu'il me soit permis de remercier Madame M.C. Thomas pour son aide efficace dans la réalisation de cette thèse, ainsi que Madame D. Herpin, Messieurs J. Millavet, A. Chène, M. Dupuy, B. Schiette-Catte et R. Paquie pour leur assistance apportée aux différentes étapes de cette étude.

Enfin, je remercie l'ensemble du personnel du Service de la Corrosion, d'Electrochimie et de Chimie des Fluides pour l'aide et l'encouragement qu'ils ont bien voulu m'apporter dans la réalisation de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0007

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIER CHAPITRE : Rappel bibliographique. Oxydation des aciers inoxydables dans la vapeur d'eau et/ou l'oxygène à haute température	5
1.1 - Oxydation dans la vapeur d'eau et/ou l'oxygène	5
1.2 - Aspects cinétiques	6
1.3 - Thermodynamique de la formation d'oxydes	10
1.4 - Morphologie, structure et mécanismes de formation des couches d'oxydes	13
1.4.1 - Structure et morphologie des couches d'oxyde	13
1.4.2 - Mécanismes de formation des couches d'oxyde	15
1.5 - Influence de quelques facteurs sur la cinétique et sur la structure des oxydes formés	18
1.5.1 - Etat de surface	18
1.5.2 - Pression	19
1.5.3 - Composition de l'alliage	20
1.5.4 - Les joints de grains	21
DEUXIEME CHAPITRE : Rappel sur les paramètres caractéristiques des joints de grains	22
2.1 - Quelques rappels sur les joints de grains	22
2.1.1 - Définition	22
2.1.2 - Structure et énergie du joint de grains	24
2.1.2.1 - Structure amorphe	24

2.1.2.2 - Modèle de transition 25

2.1.2.3 - Modèle de la paroi de dislocations 25

2.1.2.4 - Le joint de forte désorientation 25

2.1.2.4.1 - Les modèles géométriques 28

2.1.2.4.2 - Les modèles énergétiques 28

2.2 - Diffusion aux joints de grains 33

2.2.1 - La diffusion intergranulaire 33

2.2.2 - Diffusion intergranulaire et énergie des joints de grains 34

2.2.3 - Influence de quelques paramètres sur la diffusion intergranulaire 39

2.2.3.1 - Composition de l'alliage 39

2.2.3.2 - Angle de désorientation 39

2.2.3.3 - Anisotropie de la diffusion intergranulaire 40

2.3 - La corrosion intergranulaire 40

TROISIEME CHAPITRE : Techniques expérimentales 42

3.1 - Dispositif d'essais discontinus 43

3.1.1 - Conception de l'appareillage et principe de fonctionnement 43

3.1.2 - Méthode expérimentale 46

3.2 - Dispositif d'essais continus 48

3.2.1 - Conception de l'appareillage et principe de fonctionnement 48

3.2.2 - Méthode expérimentale 53

3.3 - Méthodes d'examens 54

3.3.1 - Micrographie 54

3.3.2 - Diffractométrie de rayons X 55

3.3.2.1 - Spectromètre X 55

3.3.2.2 - Méthode de Laüe 55

3.3.2.3 - Analyse à la sonde électronique 56

QUATRIEME CHAPITRE : Etude de l'oxydation de polycristaux d'acier inoxydable austénitique à 17 % de chrome et 13 % de nickel dans la vapeur d'eau à 600°C 57

4.1 - Introduction 57

4.2 - Matériau utilisé 58

4.3 - Préparation des échantillons 58

4.4 - Conditions expérimentales 59

4.4.1 - Essais discontinus 60

4.4.2 - Essais continus 60

4.5 - Résultats expérimentaux 62

4.5.1 - Essais discontinus 62

4.5.1.1 - Constitution et morphologie de la pellicule formée 62

4.5.1.2 - Cinétique d'oxydation 71

4.5.2 - Essais continus 77

4.6 - Discussion des résultats 79

CINQUIEME CHAPITRE : Etude de l'oxydation de bicristaux d'acier inoxydable austénitique à 17 % de chrome et 13 % de nickel dans la vapeur d'eau à 600°C 85

5.1 - Introduction 85

5.2 - Préparation d'éprouvettes bicristallines 86

5.2.1 - Matériau utilisé 86

5.2.2 - Préparation des bicristaux orientés 86

5.2.3 - Description des bicristaux 88

5.2.4 - Préparation des échantillons 88

5.3 - Conditions expérimentales 90

5.4 - Résultats expérimentaux 91

5.4.1 - Influence de la désorientation des joints de grains sur la morphologie et la cinétique de l'oxydation 94

5.4.2 - Composition et orientation des couches d'oxydes 112

5.4.3 - Influence de l'orientation cristalline sur la cinétique d'oxydation 115

5.5 - Discussion des résultats 119

SIXIEME CHAPITRE : Discussion générale 124

6.1 - Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie 124

6.1.1 - Corrosion de bicristaux en milieux liquides 124

6.1.2 - Structure du joint métallique et diffusion intergranulaire 129

6.1.3 - Intervention des phénomènes de diffusion dans l'oxydation des joints de grains 130

6.2 - Quelques éléments pour une interprétation théorique 132

6.2.1 - Cas des monocristaux 132

6.2.1.1 - Epaisseurs des couches d'oxydes et régression de l'alliage 132

6.2.1.2 - Bilan de matière en cours d'oxydation 133

6.2.1.3 - Relations entre les constantes cinétiques K_p, e_o, t_o et l'orientation cristalline des faces exposées 134

6.2.2 - Cas des bicristaux 136

6.3 - Perspectives 139

CONCLUSION 142

ANNEXE 144

BIBLIOGRAPHIE 150

La véritable supériorité de l'homme,
ce n'est pas de dominer,
de vaincre la nature,
c'est pour le penseur,
de la comprendre.....

(Jules Verne)

INTRODUCTION

L'observation d'échantillons d'aciers inoxydables oxydés dans la vapeur d'eau surchauffée (/1-5/), révèle une morphologie assez particulière à l'aplomb des joints de grains. Cette particularité se caractérise par un "pincement" ou une "pénétration" de la couche de spinelle formée au contact de l'alliage. Ce phénomène est probablement lié à un processus de déchromisation sélective le long des joints de grains.

ULLER /6/, dans ses essais d'oxydation effectués sur un acier inoxydable de type 18-10 dans la vapeur d'eau désoxygénée, ainsi que dans des mélanges vapeur d'eau-oxygène à 600°C, a observé sur des coupes métallographiques, la présence de phénomènes de pincements et de pénétrations à l'aplomb des joints de grains.

Cette présence sur le même échantillon d'avances et de retards à l'oxydation des joints de grains, permet de supposer qu'il existe une étroite corrélation entre ces phénomènes et les paramètres caractéristiques des joints de grains (désorientation, structure, énergie, coefficient de diffusion aux joints, etc...).

Ainsi, le principal objectif du présent travail a été de mettre en évidence une telle relation en utilisant des bicristaux de désorientations connues.

Dans tous nos travaux, nous avons utilisé des bicristaux de l'acier inoxydable austénitique de type Z2 CN 17-13 que, pour des raisons de commodité nous appellerons simplement l'acier inoxydable 17-13.

Le choix de cet acier, que nous justifierons brièvement au chapitre 4, nous a amené à réaliser dans un premier temps des essais avec des polycristaux d'acier inoxydable de même type, afin d'observer si les phénomènes mentionnés précédemment pour l'acier inoxydable 18-10 /6/ étaient retrouvés avec cet autre type d'acier inoxydable.

La première partie de ce travail sera donc consacrée à l'étude du comportement à l'oxydation des polycristaux d'acier inoxydable 17-13 dans la vapeur d'eau à une température de 600°C et à la pression atmosphérique.

Nous suivrons l'évolution de la morphologie des couches d'oxydes formées au cours de l'oxydation à l'aide d'une méthode discontinue, les durées d'essais allant de 24 à 1 000 heures.

Bien que cette méthode discontinue permette aussi d'acquérir des informations sur la cinétique d'oxydation de ce type d'acier, la méthode d'enregistrement continu du gain de masse (que nous appellerons simplement la méthode continue) est plus adaptée à ce genre d'étude.

Nous disposons donc de deux types d'appareillages pour réaliser ces études :

- un appareil d'essais discontinus,
- un appareil d'essais continus (thermobalance).

Dans une deuxième étape, nous avons utilisé des bicristaux d'acier inoxydable 17-13 de différentes désorientations connues. Pour cette partie de l'étude, seule la méthode discontinue a été employée.

A notre connaissance, une telle recherche est tout à fait originale : la plupart des études analogues sur bicristaux sont réalisées avec un milieu liquide (/7-16/). Après avoir exposé nos résultats, nous les confronterons à ceux obtenus en milieux liquides par d'autres expérimentateurs.

La richesse des informations révélées par l'examen de bicristaux d'acier inoxydable de différentes désorientations oxydés dans la vapeur d'eau à 600°C,pendant des durées variables,nous a amené à présenter dans ce

mémoire l'ensemble des résultats micrographiques concernant ces bicristaux.
L'utilisation des bicristaux de différentes désorientations connues, nous a permis d'étudier parallèlement l'influence de l'orientation cristalline sur la cinétique d'oxydation dans la vapeur d'eau à 600°C.

Avant de décrire ces deux étapes de l'étude, il nous a paru utile de présenter quelques rappels bibliographiques concernant l'oxydation des aciers inoxydables dans l'oxygène ou la vapeur d'eau à haute température, ainsi que les paramètres caractéristiques liés aux joints de grains.

Le présent travail se divise donc de la manière suivante :

- Premier chapitre : "Rappel bibliographique concernant l'oxydation des aciers inoxydables dans l'oxygène ou dans la vapeur d'eau à haute température",

- Deuxième chapitre : "Rappel sur les paramètres caractéristiques des joints de grains" :
  - Définition,
  - Structure, énergie, diffusion aux joints,etc..,
  - Corrosion intergranulaire ,

- Troisième chapitre : "Techniques expérimentales" :
  - Description de l'appareillage,
  - Méthodes d'examens,

- Quatrième chapitre : "Etude de l'oxydation de polycristaux d'acier inoxydable" :
  - Résultats expérimentaux,
  - Discussion des résultats ,

Cinquième chapitre : "Etudes de l'oxydation de bicristaux d'acier inoxydable" :
- Résultats expérimentaux,
- Discussion des résultats,

Sixième chapitre : "Discussion générale" :
- Confrontation à d'autres résultats obtenus dans des milieux liquides,
- Quelques éléments pour une interprétation théorique,
- Perspectives.

PREMIER CHAPITRE

1. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE - OXYDATION DES ACIERS INOXYDABLES DANS LA VAPEUR D'EAU ET/OU L'OXYGENE A HAUTE TEMPERATURE

1.1 - Oxydation dans la vapeur d'eau et/ou l'oxygène

De nombreuses études ont été effectuées sur l'oxydation des aciers inoxydables en présence de vapeur d'eau, d'air ou d'oxygène à haute température.

Au laboratoire, l'oxygène ou l'air sont couramment employés dans les études visant à la compréhension du mécanisme d'oxydation des métaux.

Malgré le nombre important de travaux effectués sur ce sujet, l'unanimité sur le mécanisme d'oxydation des aciers inoxydables est loin d'être obtenue. La diversité de composition des alliages et des milieux oxydants complique particulièrement ce problème.

Des études sur des aciers inoxydables de types 304, 316 et 347*, ont montré qu'ils présentent dans la vapeur d'eau une oxydation plus importante que dans l'air (/17-18/).

Des essais** aux températures de 600 et 700°C sur des nuances d'acier inoxydable de types 18-10 et 20-25 confirment que leur comportement est meilleur dans l'oxygène que dans la vapeur d'eau.

---

* Pourcentage en poids des éléments principaux des aciers AISI 304, 316 et 347 utilisés :

AISI 304 : C = 0,02 ; Cr = 18,0 ; Co = 0,05 ; Cu = 0,28 ; Ni = 10,95 ; Mn = 1,69 ; Mo = 0,16 ; P = 0,024 ; S = 0,011 ; Si = 0,70 ; Fe = Bal.

AISI 316 : C = 0,060 ; Cr = 16,59 ; Ni = 10,91 ; Mn = 0,99 ; Mo = 2,39 ; Si = 0,24.

AISI 347 : C = 0,049 ; Cr = 16,54 ; Ni = 9,64 ; Mn = 0,84 ; Si = 1,54 ; Nb = 0,82

** Y. MARTIN (1973) et J.P. TISSOT (1974), Service de Corrosion, d'Electrochimie et de Chimie des Fluides, Commissariat à l'Energie Atomique.

ULLER /6/ a récemment étudié de façon très systématique le comportement de l'acier inoxydable austénitique du type 18-10 dans la vapeur d'eau,dans l'oxygène pur et dans des mélanges vapeur d'eau-oxygène ; les résultats confirment le meilleur comportement de cet acier dans l'oxygène que dans la vapeur d'eau.

1.2 - *Aspects cinétiques*

La grande résistance à l'oxydation des aciers inoxydables est généralement associée à la formation de l'oxyde Cr_2O_3. La croissance de cet oxyde est très lente, et régie par la diffusion cationique.

La formation initiale d'une couche superficielle d'oxyde Cr_2O_3 ne garantit pas toutefois que la résistance à l'oxydation soit durable.

WOOD /19/ a noté en effet que le régime cinétique pouvait varier au cours du temps. Ce comportement a été également observé par de nombreux autres chercheurs qui ont étudié l'oxydation des aciers inoxydables austénitiques à haute température (/20-21/).

La figure 1 montre l'allure générale des courbes qui peuvent être rencontrées dans l'oxydation des alliages fer-chrome et des aciers inoxydables austénitiques à haute température (/19-21/).

Dans des conditions relativement peu sévères, un film mince d'oxyde Cr_2O_3 protecteur se forme : la vitesse d'oxydation correspond alors à la courbe OAD, la loi cinétique est parabolique.

Dans des conditions plus sévères, on observe, après une courte période de protection initiale OA, dite "période d'induction", un changement brusque de la cinétique (tronçon AB) ; ce stade habituellement appelé "break through" est souvent suivi d'un ralentissement de la vitesse

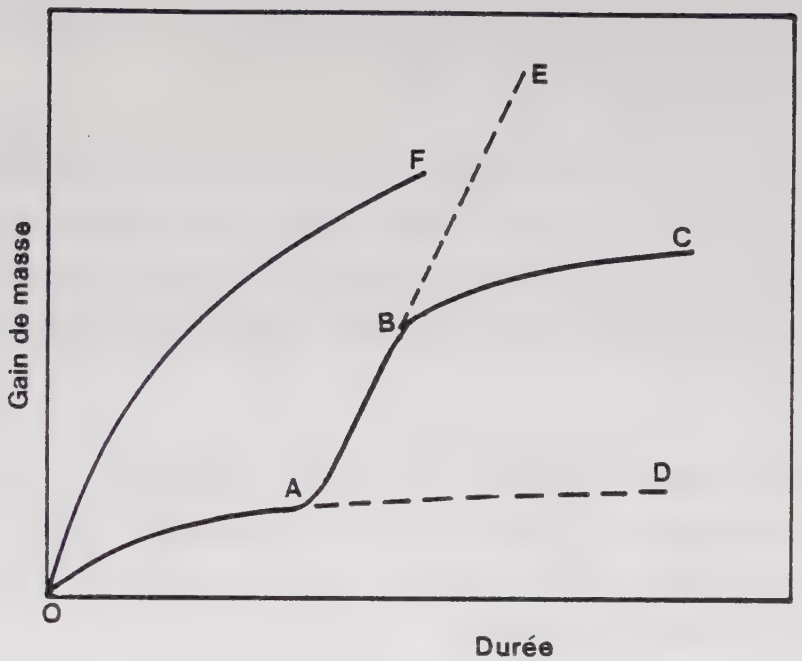


Fig. 1
Courbe caractéristique de l'oxydation d'un acier inoxydable à haute température (d'après /19, 20, 21/)

d'oxydation représenté par le tronçon BC. Dans certains cas où l'oxyde demeure non protecteur, le prolongement BE est observé.

Si les couches d'oxydes formées ne sont pas protectrices, ce qui est le cas dans des conditions extrêmes, la cinétique d'oxydation est représentée par la courbe OF.

Les formes géométriques des courbes dépendent de la composition de l'alliage et du milieu (/19/, /22-23/).

Ainsi ULLER /6/ a montré récemment l'influence du milieu sur la période "d'induction" pour des aciers inoxydables austénitiques du type 18-10 dans des atmosphères de vapeur d'eau désoxygénée, d'oxygène et dans des mélanges vapeur d'eau-oxygène à la température de 600°C (fig. 2).

On peut constater sur la figure 2 que les différences fondamentales entre l'oxydation dans la vapeur d'eau désoxygénée et l'oxydation dans la vapeur d'eau additionnée d'oxygène sont surtout visibles au cours des premières heures d'oxydation.

On observe une période initiale à vitesse d'oxydation relativement lente, qui est remplacée, graduellement, par une autre période à vitesse rapide, avec une courbe cinétique de même allure que celle obtenue en présence de vapeur d'eau exempte d'oxygène. On remarque que la durée de la période d'oxydation lente varie dans le même sens que la teneur en oxygène.

Toutes les courbes enregistrées au cours des essais avec la vapeur d'eau additionnée de 0 à 16 % d'oxygène peuvent, avec une bonne précision, être présentées sous la forme :

$$(\Delta m - \Delta m_o)^2 = K_p \cdot t,$$

une fois passée une période initiale de durée t_o, à cinétique lente (fig. 3). On constate que Δm_o a une valeur négative.

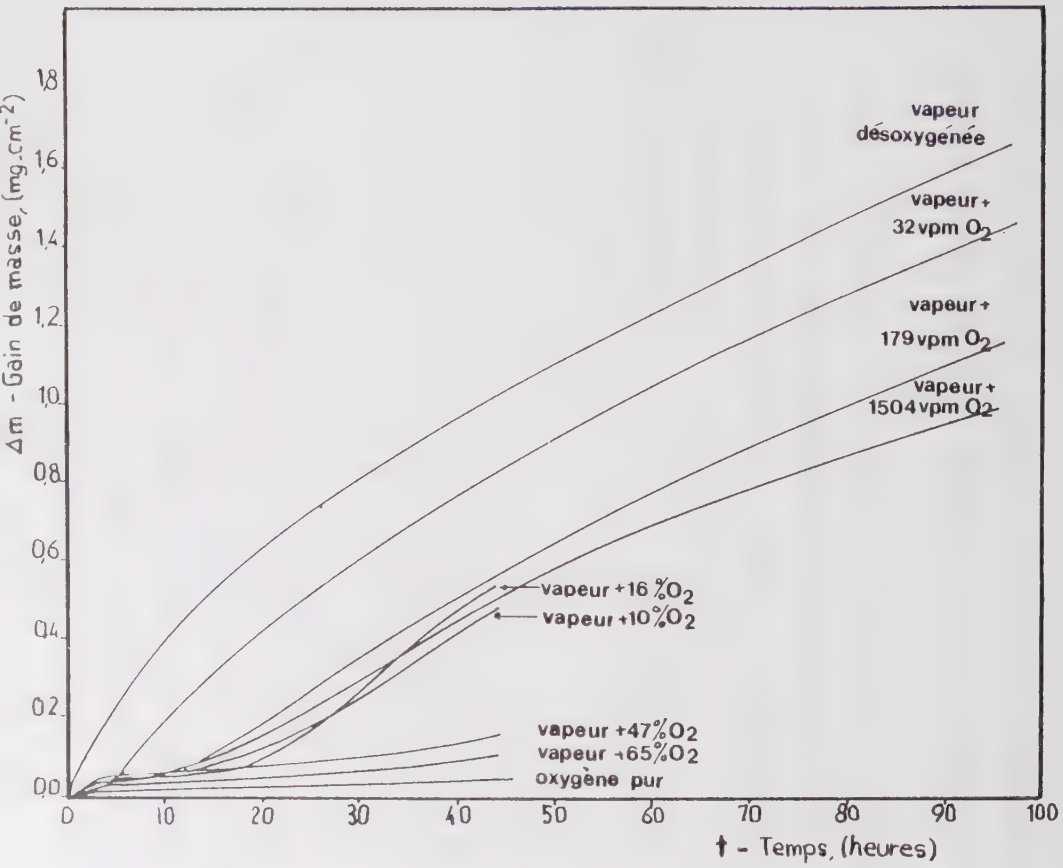


Fig. 2

Fig. 2 - Cinétiques d'oxydation d'un acier 18-10 dans la vapeur d'eau et/ou l'oxygène à 600°C
Courbes: $\Delta m = f(t)$

Fig. 3 - Cinétiques d'oxydation d'un acier 18-10 dans la vapeur d'eau et dans les mélanges vapeur d'eau-oxygène
Courbes $\Delta m = g(\sqrt{t})$
(d'après Uller /6/)

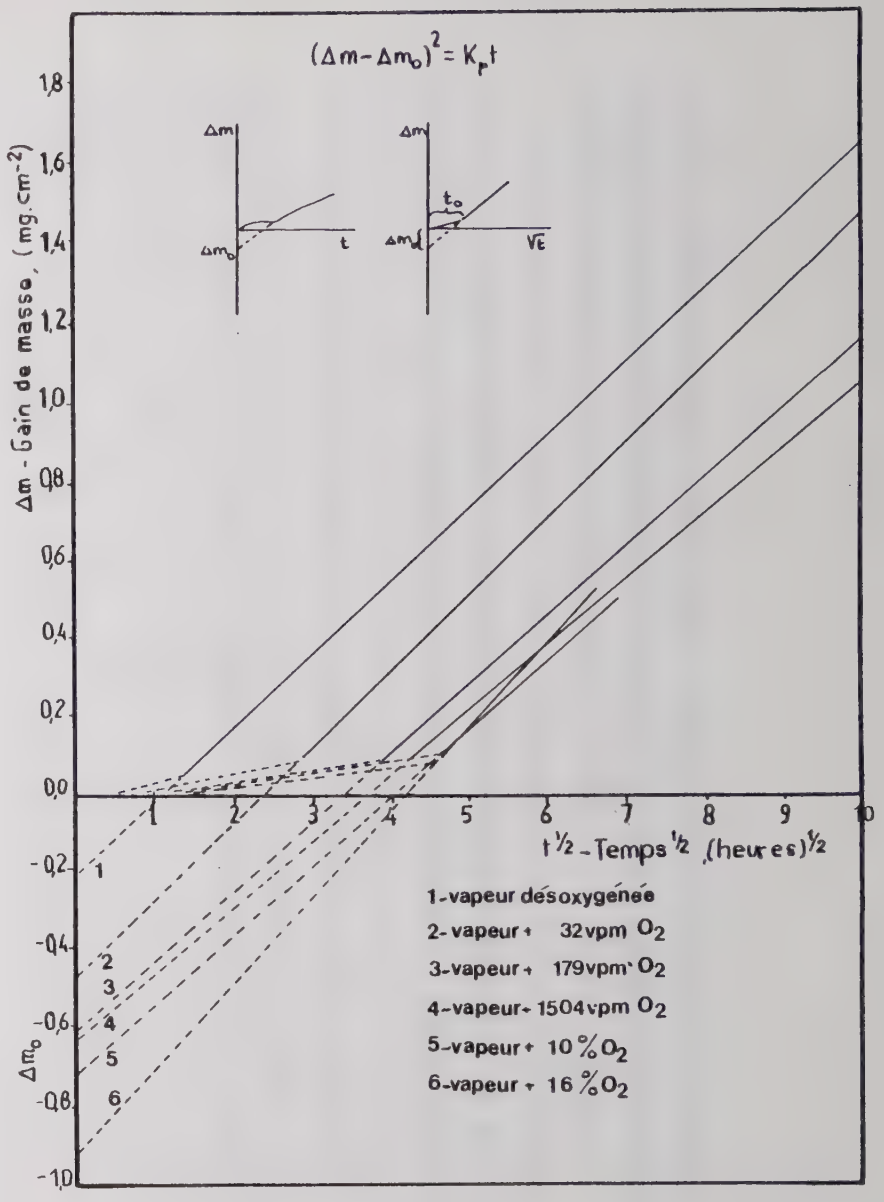


Fig. 3

Aucune loi cinétique d'oxydation observée expérimentalement n'a jusqu'à présent, à notre connaissance, été mise sous cette forme analytique, avec des valeurs négatives de Δm_o. F. GESMUNDO /24/ toutefois signale l'éventualité d'une ordonnée à l'origine négative pour la droite obtenue en portant Δm^2 en fonction de t dans certains cas d'oxydation sélective d'alliages binaires.

En raison sans doute de la durée relativement courte (100 heures) des essais effectués, le passage à la période de cinétique parabolique n'a pas pu être observé pour les teneurs en oxygène supérieures à 16 %.

1.3 - *Thermodynamique de la formation d'oxydes*

Les conditions thermodynamiques d'oxydation des métaux sont résumées sur les diagrammes d'ELLINGHAM /25/ qui montrent la variation du potentiel d'oxygène des systèmes métal-oxyde en fonction de la température.

Il faut bien noter que ce diagramme n'est valable que pour des métaux et oxydes purs où,dans les phases solides, l'activité est égale à 1. Pour une valeur d'activité proche de 1, ce diagramme peut encore donner avec une bonne approximation, la probabilité d'oxydation d'un métal.

Pour les alliages, il peut fournir une première indication sur la formation des couches d'oxydes et la succession probable de ces couches pendant l'oxydation.

Thermodynamiquement, la couche interne qui se forme à la surface du métal correspond au plus faible potentiel d'oxygène et la couche externe correspond au potentiel d'oxygène le plus élevé. On peut donc s'attendre à ce que les couches d'oxydes formées se présentent dans le même ordre que celui qui est présenté sur le diagramme.

SAYBOLT /26/ a proposé un diagramme (fig. 4) qui montre la relation entre la pression d'oxygène et la formation d'oxydes pour des alliages fer-chrome à teneur en chrome variable.

La figure 5 montre un diagramme d'équilibre relatif aux oxydes qui peuvent être formés au cours de l'oxydation de l'acier inoxydable 18-8 dans l'oxygène et dans un mélange $CO-CO_2$ à partir des éléments principaux présents dans cet acier /27/.

L'acier inoxydable 18-8 est un alliage qui contient du fer, du chrome et du nickel comme principaux éléments. On peut donc s'attendre à ce que les oxydes formés soient les oxydes des métaux constituant cet alliage : donc FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, Cr_2O_3 et NiO ou des oxydes mixtes.

Les oxydes mixtes peuvent être, par exemple, le spinelle $FeCr_2O_4$ ou le sesquioxyde $FeCrO_3$, qu'on peut aussi noter, plus commodément, $FeO.Cr_2O_3$ et $Fe_2O_3.Cr_2O_3$. Le spinelle et le sesquioxyde peuvent former des solutions solides dans de larges gammes de concentrations.

Sur le diagramme de la figure 5, il apparaît que Cr_2O_3, qui correspond au plus faible potentiel d'oxygène, est l'oxyde le plus stable si l'on excepte SiO_2 et MnO.

Fe_3O_4 et FeO se forment pour des potentiels d'oxygène plus faibles que NiO, ce qui signifie que la probabilité de trouver NiO dans la couche interne est faible.

Il faut bien noter que le potentiel d'oxygène ne peut fournir d'indications que sur les conditions de formation des oxydes ; il ne donne aucune indication sur la vitesse de formation de ces oxydes.

La vitesse d'oxydation d'un métal ou d'un alliage n'est pas seulement liée à l'affinité chimique du métal vis-à-vis de l'oxygène mais aussi à la structure des oxydes formés à la surface.

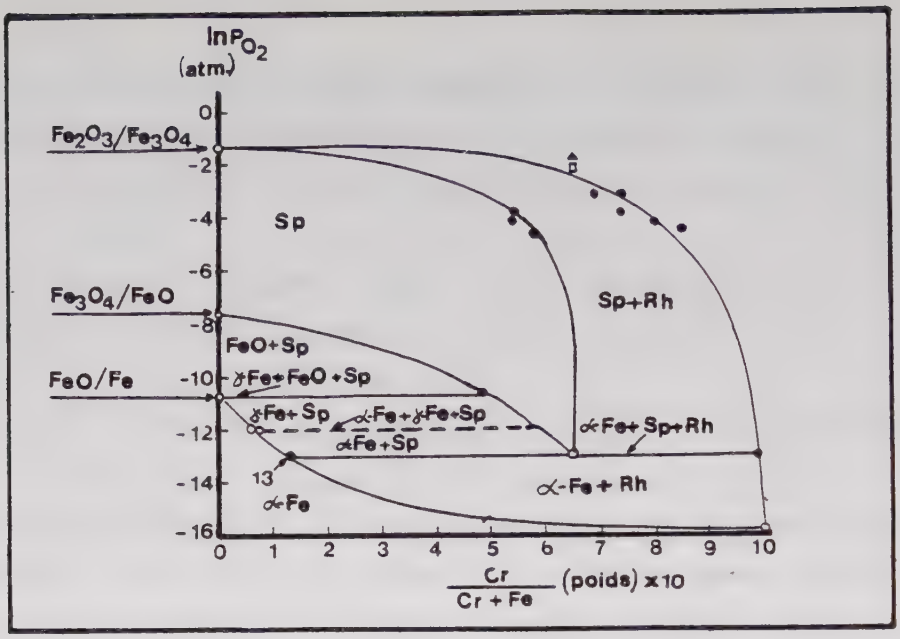


Fig. 4
Diagramme composition-pression d'oxygène pour des alliages binaires Fe-Cr à 1 300°C, d'après SEYBOLT / 26 /
Sp: spinelle ($FeCr_2O_4$) ; Rh: solution solide rhomboédrique (Fe_2O_3-Cr_2O_3) ; α-Fe: Fe (c.c.) pur ou solution solide Fe-Cr (c.c.)

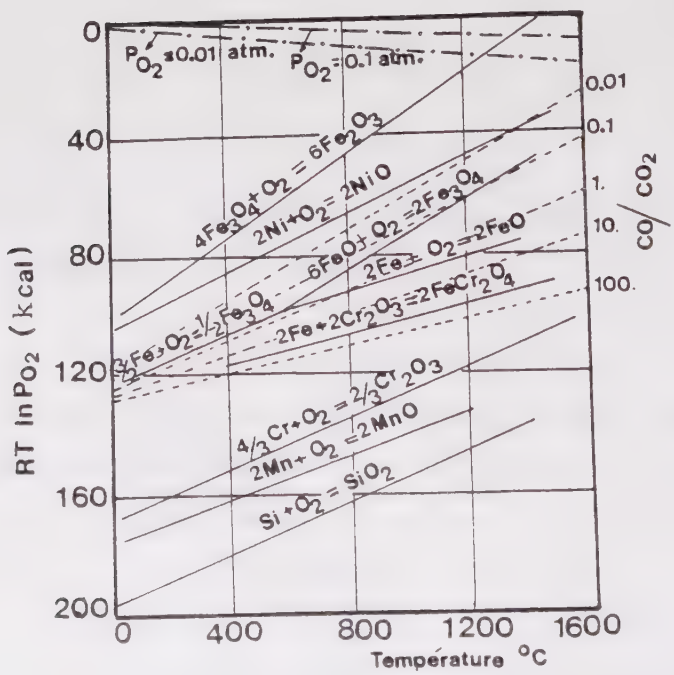


Fig. 5
Diagramme d'équilibre relatif aux oxydes pouvant être formés au cours de l'oxydation de l'acier inoxydable 18-8 d'après EDSTROM / 27 /

Cette remarque nous amène à examiner dans la suite de cette présentation, la structure, la morphologie et les mécanismes de formation des couches d'oxydes.

1.4 - *Morphologie, structure et mécanismes de formation des couches d'oxydes*

1.4.1 - *Structure et morphologie des couches d'oxydes*

Les analyses radiocristallographiques montrent que la couche formée durant la période initiale d'oxydation, aussi bien dans la vapeur d'eau que dans l'air ou l'oxygène est constituée principalement d'oxyde Cr_2O_3 de structure rhomboédrique : très peu d'oxyde α-Fe_2O_3 se trouve en solution solide dans l'oxyde de chrome (/19/, /21/, /28-30/). Le chrome de l'alliage s'oxyde donc sélectivement pendant cette période.

On peut observer,dans certaines conditions,la présence de très faibles quantités de chromite de fer de forme spinelle $Fe.Fe_{(2-x)}\ Cr_xO_4$ ($0 < x < 2$) (/3-5/, /19/, /21/, /27/, /31/).

La période initiale est souvent suivie du "break through", caractérisé par l'apparition de nodules d'oxydes stratifiés, riches en fer, contenant parfois du nickel, de différentes formes et épaisseurs et répartis de façon apparemment aléatoire sur la surface métallique (/21/, /28/, /31-33/).

Plusieurs études sur des alliages Fe-Cr-Ni dans la vapeur d'eau surchauffée confirment cette observation (/3/, /34-37/).

On observe dans les nodules d'oxydes stratifiés, la présence de deux couches d'oxydes distinctes. L'interface entre ces deux couches correspond à la surface originelle du métal (/2/, /5-6/, /36/, /38-42/).

Pour les alliages Fe-Cr-Ni oxydés dans l'oxygène à 650°C, SHARP /5/ a observé que les nodules formés de deux couches d'oxydes distinctes sont délimités par les joints de grains. Pour une durée d'oxydation plus longue, la couche externe devient régulière ; la couche interne par contre demeure irrégulière : l'interface oxyde-métal présente des pincements à l'aplomb des joints de grains.

ULLER /6/,dans ses récents travaux sur un acier inoxydable austénitique de type 18-10 oxydé dans la vapeur d'eau désoxygénée et dans un mélange vapeur d'eau-oxygène, a observé la présence simultanée de pincements et de pénétrations de la couche interne. La micrographie montre que ce phénomène se produit à l'aplomb des joints de grains.

Dans un mélange vapeur d'eau-oxygène, un grand nombre de discontinuités des couches d'oxydes a été observé; ces discontinuités disparaissent progressivement pour les durées d'oxydation supérieures à 150 heures.

Par ailleurs, les analyses par diffraction X (/31/,/33/)montrent que la couche interne est principalement constituée d'une solution solide d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer ; la couche externe ne contient par contre que des oxydes de fer pratiquement purs. Ainsi on peut trouver, à partir de la surface métallique, et suivant les conditions d'essais, la succession $Fe.Fe_{(2-x)}Cr_xO_4$ riche en chrome, éventuellement associé à Cr_2O_3, FeO, Fe_3O_4 et Fe_2O_3 (/27-28/, /32/, /43-45/).

La présence de cette dernière couche externe d'oxyde Fe_2O_3 a été observée/6/ au cours de l'oxydation d'un acier inoxydable de type 18-10 par la vapeur d'eau additionnée d'oxygène à 600°C ou encore dans le cas où après un maintien en présence de vapeur d'eau, l'échantillon est exposé ensuite à l'oxygène pur.

Le spinelle $Fe\,Fe_{(2-x)}Cr_xO_4$ ($0 \leqslant x \leqslant 2$) a une composition et une structure variables /26/. Pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,3, il a une structure "inverse" et pour des valeurs de x comprises entre 1,3 à 2 il a une structure "normale". Le paramètre du spinelle varie en fonction de x .

Dans une structure normale, les cations divalents occupent les sites tétraédriques et les cations trivalents les sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées des anions divalents. Dans une structure inversée, la moitié des cations trivalents occupe les sites tétraédriques et l'autre moitié est répartie dans les sites octaédriques avec les cations divalents (/46-48/). Le passage du type inversé au type normal se fait uniquement par remplacement successif de Fe^{3+} par Cr^{3+} sans changement de phase (/46/, /49/).

1.4.2 - *Mécanismes de formation des couches d'oxydes*

Après une période initiale d'oxydation caractérisée par la présence d'une couche mince et protectrice d'oxyde Cr_2O_3, on observe une accélération de l'oxydation ("break through").

La cinétique de formation de la couche d'oxyde protectrice est limitée par la diffusion cationique (/26/, /50-52/).

En ce qui concerne le phénomène de "break through", il existe encore des désaccords sur son interprétation. On peut faire intervenir des mécanismes chimiques ou diffusionnels ou des processus mécaniques.

La théorie chimique ou diffusionnelle propose l'explication suivante : le fer et peut-être aussi le nickel diffuseraient de la zone d'alliage suffisamment appauvrie en chrome vers la couche d'oxyde Cr_2O_3 riche en chrome et la transformeraient progressivement en

spinelle $Fe.Fe_{(2-x)}Cr_x O_4$ capable de laisser passer le fer par diffusion rapide vers l'extérieur pour former une autre couche riche en fer à la surface externe (/4/, /27/, /32/).

L'autre alternative est le processus de rupture mécanique de la couche protectrice (/50/, /53/).

Thermodynamiquement, Cr_2O_3 est un oxyde très stable (/23/, /49/). Le calcul montre que pour des aciers à 14 % et à 18 % de chrome, la concentration en chrome à l'interface alliage-oxyde ne devient jamais suffisamment basse pour que l'oxyde Cr_2O_3 soit thermodynamiquement instable. Sa disparition serait donc attribuée à des causes mécaniques (/54/, /55/).

La formation apparemment aléatoire des nodules et la variation de la durée d'apparition du phénomène de "break through" d'un specimen à l'autre, même pour des échantillons qui ont les mêmes compositions (/56/, /57/) laissent penser que les causes mécaniques jouent un rôle déterminant dans la disparition locale de la couche protectrice.

La rupture localisée de la couche d'oxyde protectrice pourrait être due à la formation d'espace vide à l'interface oxyde-métal (/42/,/58/) ou à une transformation de phase au sein de l'alliage /59/.

Dans certains types d'alliages, la formation de la phase sigma peut produire cet effet /60/.

Le développement des contraintes internes au cours de la croissance des oxydes (/43/, /44/, /61/, /62/), la recristallisation de l'oxyde (/26/, /29/, /31/, /63/), la croissance des grains des alliages

(/64/, /65/) peuvent contribuer au processus de rupture mécanique de la couche d'oxyde protectrice. Par ailleurs, l'oxyde Cr_2O_3 est susceptible de s'évaporer surtout en présence de vapeur d'eau (/57/, /66-69/).

Les causes du développement des nodules et des couches d'oxydes stratifiées aussi bien pour des alliages Fe-Cr que Fe-Cr-Ni ne sont pas encore bien comprises. Nous n'avons mentionné ci-dessus que les théories proposées pour les alliages Fe-Cr, l'oxydation des alliages plus complexes n'ayant encore fait l'objet d'aucun modèle.

L'examen métallographique sur coupe des alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Ni montre que l'interface entre les deux oxydes coïncide souvent avec la surface d'origine du métal (/2/, /5/, /6/, /36/, /38/, /39/, /40/, /41/). Cette constatation indique que la couche externe croît par diffusion cationique vers l'extérieur et que la croissance de la couche interne fait intervenir la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur (/41/, /57/).

WOOD, HOBBY et VASZKO /70/, mentionnent dans leur travail que, quel que soit le mécanisme de "break through", la croissance des oxydes stratifiés est régie par un mécanisme diffusionnel.

DUNITZ et ORGEL /71/ ont observé que l'ion Fe^{2+} diffuse plus vite que Cr^{3+} dans le spinelle ; l'enrichissement progressif en fer à l'interface oxyde-gaz pendant le développement des couches d'oxydes est donc possible : on peut expliquer ainsi la formation d'une couche externe de magnétite (/43/, /57/).

1.5 - *Influence de quelques facteurs sur la cinétique et sur la structure des oxydes formés*

1.5.1 - *Etat de surface*

La vitesse de corrosion des aciers inoxydables austénitiques dans la vapeur d'eau surchauffée à haute température est nettement affectée par le traitement initial de la surface (/40/, /63/, /72/, /73/).

Des études de l'oxydation des aciers inoxydables austénitiques à 650°C ont montré que le traitement de la surface influence la nature et la morphologie des couches d'oxydes formées (/74-75/).

La durée de la période initiale d'oxydation est sensible à la préparation de l'état de surface initial /32/.

L'écrouissage superficiel permet d'abaisser considérablement le taux de corrosion des aciers inoxydables austénitiques dans la vapeur d'eau (/2/, /40/). On suppose que cet effet est dû à l'augmentation rapide de la vitesse de diffusion du chrome, dans la zone à forte densité de dislocations produites par le traitement d'écrouissage /73/.

BOARD, HOLYFIELD et DALBY /76/ ont observé l'effet bénéfique de l'écrouissage sur la résistance à l'oxydation des aciers inoxydables de types 304 , 321 et 347* dans la vapeur d'eau et à la pression

---

* Pourcentage en poids des éléments principaux des aciers AISI 304, 321 et 347 utilisés :

304 : C = 0,08 max ; Mn = 2,0 max ; Si = 1,0 ; Ni = 8,12 ; Cr = 18-20
321 : C = 0,08 max ; Mn = 2,0 max ; Si = 1,0 ; Ni = 0,12 ; Cr = 17-19 ; Ti = 0,4
341 : C = 0,08 max ; Mn = 2,0 max ; Si = 1,0 ; Ni = 9,13 ; Cr = 17-19 ; Nb = 0,8.

atmosphérique dans la zone des températures comprises entre 550 et 750°C.

Enfin, la profondeur d'écrouissage,ainsi que la recristallisation éventuelle des zones écrouies par un séjour prolongé aux températures envisagées,sont deux facteurs dont il est nécessaire de tenir compte pour dégager les conditions pratiques d'applications de cet effet favorable de l'écrouissage superficiel /2/.

1.5.2 - Pression

Les rares études concernant l'influence de la pression du système sur la vitesse d'oxydation dans la vapeur d'eau, ont montré que la cinétique était très peu influencée par ce paramètre.

LEISTIKOW et PIOTT /75/ ont observé que les résultats des essais d'oxydation de l'acier inoxydable de type 304* et des alliages riches en nickel, à 600°C, en présence de vapeur d'eau à 70 bars ne présentent pas de différence significative avec ceux d'essais réalisés à la pression atmosphérique.

D'autres études réalisées au CEA** sur l'acier inoxydable de type 18-10 à 600°C sous une pression de vapeur d'eau comprise entre 1 et 200 bars confirment que la pression du système a une très faible influence sur la cinétique d'oxydation.

---

* Pourcentage en poids des éléments principaux de l'acier AISI 304 utilisé :
304 : C = 0,07 max ; Mn = 2,0 max ; P = 0,045 max ; S = 0,030 max ; Si = 1,00 max ; Cr = 17,0-20,0 ; Ni = 8 ,50-10,00.

** J. PAIDASSI (1972).

1.5.3 - *Composition de l'alliage*

Dans les aciers inoxydables, le chrome est l'élément le plus important pour la résistance à la corrosion. La formation de la couche protectrice d'oxyde Cr_2O_3, entraîne l'oxydation sélective du chrome à la surface du métal ; ainsi, au voisinage de l'interface métal-oxyde l'alliage se trouve dans un état déchromé.

Pour maintenir la stabilité de l'oxyde Cr_2O_3, il est important que la concentration en chrome du métal soit suffisamment grande initialement pour ne pas tomber, à l'interface métal-oxyde, en-dessous d'une certaine valeur minimum. Cette valeur minimum a été déterminée par CROLL et WALLWORK /77/ pour des alliages Fe-Cr-Ni et Fe-Cr ; elle varie avec la composition de l'alliage.

En comparant la résistance à l'oxydation des aciers inoxydables qui contiennent la même concentration en chrome et en silicium mais différentes concentrations en nickel, on montre que le nickel a un effet nettement bénéfique sur la résistance à l'oxydation /78/.

Dans le cas des alliages à 17 % de chrome et à teneur en nickel variable, on remarque que l'action bénéfique du nickel sur la résistance à l'oxydation se manifeste pour des teneurs comprises entre 35 % et 65 % (/79/, /80/). Dans cette gamme, on n'observe pas le phénomène de pénétration intergranulaire.

Il a été suggéré que le nickel influence l'adhérence et les propriétés mécaniques de la couche d'oxyde /80/, réduit la vitesse de diffusion cationique dans la couche protectrice d'oxyde Cr_2O_3 /19/ et retarde la formation de $Fe_2Cr_2O_4$ et Fe_2O_3 dans la période de "break through" /45/.

Le silicium présente aussi un effet bénéfique sur le comportement à l'oxydation des aciers inoxydables (/79/, /82/) mais son mécanisme d'action n'est pas encore bien connu. FRANCIS /49/ suggère qu'il favorise la formation de la couche d'oxyde riche en chrome. D'autres chercheurs ont montré que cet effet bénéfique du silicium n'était observé qu'en présence de manganèse /82/.

Le manganèse seul est reconnu nuisible à la résistance à l'oxydation des aciers inoxydables (49/, /83/). Il peut apparaître dans les oxydes spinelles sous la forme $MnO.Cr_2O_3$ (/5/, /29/, /45/).

Quant au molybdène il a une influence favorable quand il est ajouté à des aciers à 17 % de chrome et 15 % de nickel /79/.

L'addition simultanée de molybdène et de silicium,en quantités égales, à un acier inoxydable austénitique à 17 % de chrome et 15 % de nickel améliore notablement sa tenue à la corrosion /79/.

1.5.4 - Les joints de grains

Les examens micrographiques sur coupe des couches d'oxydes,en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage,des alliages oxydés à haute température ont mis en évidence une morphologie assez particulière à l'aplomb des joints de grains (/1-6/, /67/, /68/, /84/).

ULLER /6/ a observé la présence simultanée de pincements et de pénétrations de la couche interne à l'aplomb des joints de grains.

Ces résultats laissent penser qu'il existe des relations étroites entre ces phénomènes observés et les désorientations des joints de grains des alliages oxydés.

Il paraît donc intéressant de suivre ces phénomènes de façon plus approfondie en utilisant des bicristaux de désorientations connues.

Dans la suite de notre présentation, le chapitre 2 sera consacré aux joints de grains et aux paramètres liés aux joints de grains.

DEUXIÈME CHAPITRE

2. RAPPEL SUR LES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES JOINTS DE GRAINS

2.1 - Quelques rappels sur les joints de grains

2.1.1 - Définition

Dans les édifices cristallins, il existe une catégorie d'interface relativement simple appelée joint de grains.

Le joint de grains est l'interface d'accolement entre deux cristaux de même structure et d'orientations différentes. La différence d'orientation pouvant toujours se décrire à l'échelle macroscopique par une rotation, le joint de grains est la surface d'accolement entre deux cristaux A et B, qui se déduisent l'un de l'autre par une rotation d'angle θ autour d'un axe R.

Cette rotation est complètement définie par la donnée de trois paramètres indépendants, par exemple : 2 des cosinus directeurs de l'axe et la valeur de l'angle de rotation. Par ailleurs, l'orientation du joint de grains doit être définie indépendamment de la désorientation entre les réseaux. Quand cette surface est un plan, il suffit de connaître sa normale dans l'un des repères, soit deux paramètres indépendants.

La connaissance d'un joint de grains plan nécessite donc celle de cinq paramètres indépendants (/85/,/86-91/) (fig. 6).

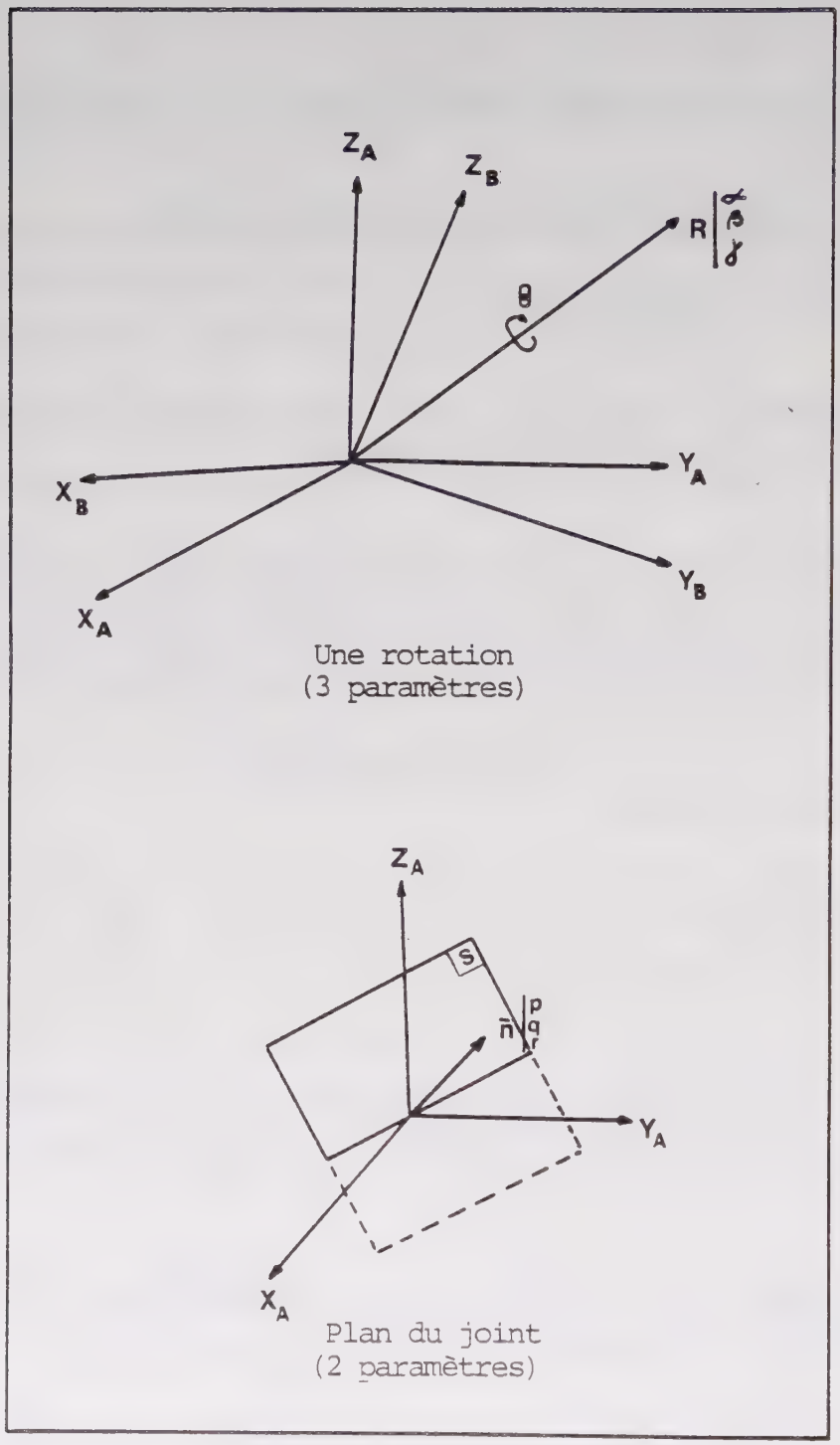


Fig. 6
Cinq paramètres nécessaires pour définir un joint de grains
(d'après /86/)

Il est commode de particulariser deux types de joints : les joints de flexion qui contiennent l'axe de rotation et les joints de torsion qui sont perpendiculaires à un tel axe. Il peut arriver que, de surcroît, les deux cristaux A et B se déduisent l'un de l'autre par symétrie par rapport au plan de joint ; il s'agit alors d'un joint de flexion symétrique.

2.1.2 - *Structure et énergie du joint de grains*

2.1.2.1 - Structure amorphe

Un joint de grains peut être regardé comme une région large, dans laquelle sont accolés deux composants aux structures identiques mais désorientés l'un par rapport à l'autre.

La première théorie sur la structure du joint de grains a été celle du "ciment amorphe" de ROSENHEIN /92/ ; elle a été acceptée largement pendant de nombreuses années.

On suppose dans ce modèle qu'il existe entre deux grains voisins, une zone large de quelques dizaines d'angströms dans laquelle les atomes sont disposés au hasard. Cette zone est considérée comme une couche ayant des propriétés similaires à celles d'un liquide en surfusion.

Les phénomènes de mouvement de joints de grains à haute température ou de fragilisation à basse température peuvent être expliqués de façon très satisfaisante par cette théorie. Cependant, elle ne donne aucune indication sur l'énergie du joint, la diffusion le long du joint et la corrosion du joint de grains qui dépendent de l'orientation individuelle des composants qui forment ce joint.

2.1.2.2 - Modèle de transition

HARGREAVES et HILLS /93/ furent les premiers à suggérer que le joint de grains pouvait être considéré comme un réseau formant la transition entre les deux cristaux voisins.

Dans cette théorie, le degré de désordre dans le joint dépend de la désorientation entre les grains. On peut donc s'attendre à ce que les propriétés d'un joint de transition dépendent des orientations relatives des grains, ce qui n'est pas le cas avec la théorie de la couche amorphe.

La mesure de l'énergie intergranulaire effectuée par CHALMERS et AUST /94/ donne un argument à l'appui du modèle du réseau de transition, au moins pour des angles de désorientation compris approximativement entre 6 et 15°.

2.1.2.3 - Modèle de la paroi de dislocations

Le problème ultérieur consistait à déterminer la nature exacte du réseau de transition du joint. Une théorie faisant intervenir les dislocations a été proposée par BURGERS /95/.

L'idée de décrire les joints de grains comme des parois de dislocations a été développée parallèlement à la théorie des dislocations dans les cristaux.

L'exemple d'un joint de grains de flexion symétrique nous permet de montrer comment une telle description est possible. Considérons un joint de flexion symétrique d'axe [100] dans une structure cubique simple (fig. 7). Comme il est indiqué sur cette figure, le joint de grains peut être considéré comme formé d'une succession de dislocations coins parallèles à l'axe du joint. Le calcul permet de déterminer l'écartement (D) entre ces dislocations, ainsi que les énergies intergranulaires, tout au moins lorsque les orientations diffèrent peu.

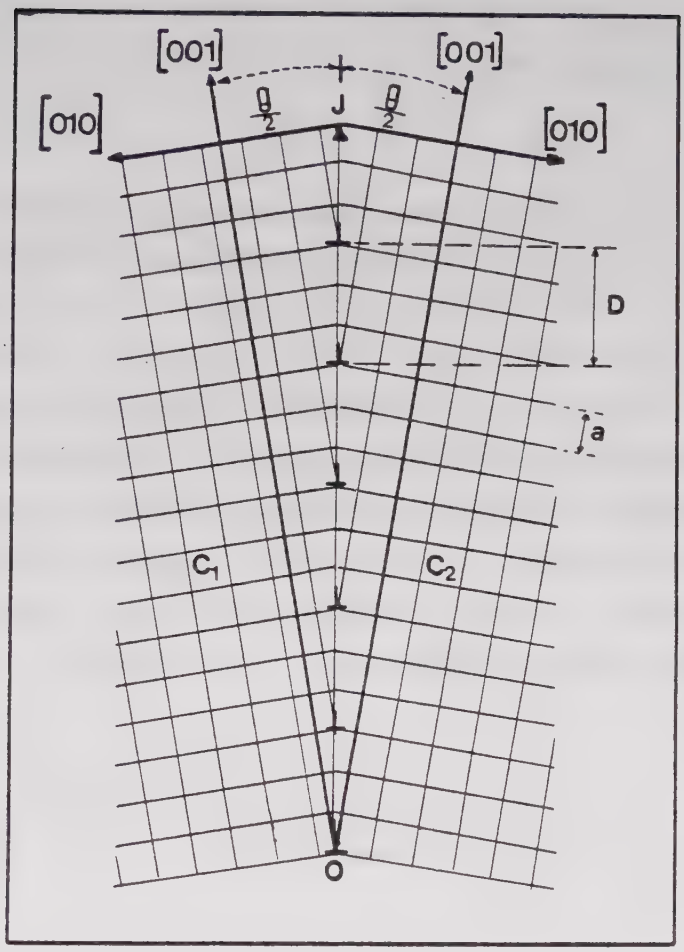


Fig. 7
Joint de flexion symétrique autour de l'axe [100]
dans le système cubique simple.
La figure est faite dans le plan (100)

READ et SHOCKLEY (1950) ont proposé, pour exprimer l'énergie du joint par unité de surface, la formule :

$$E_j = E_o \cdot \theta \ (A_o - \ell n \ \theta)$$

E_o dépend des constantes macroscopiques de la matière (élasticité)
A_o est une constante et θ est la différence d'orientation des grains adjacents.

CHALMERS et AUST /94/, puis GJOSTEIN et RHINES /96/, ont mesuré les énergies intergranulaires absolues dans le cuivre pour différentes désorientations. L'analyse des résultats obtenus, compte tenu du modèle de dislocation approprié, montre que l'équation de Read-Shockley prévoit correctement l'énergie intergranulaire pour des désorientations allant jusqu'à 5°ou 6°, mais au-delà elle conduit à une énergie trop faible.

La méthode développée par VAN DER MERVE /97/, qui évite certaines limitations de l'équation de Read-Shockley, permet de prévoir l'énergie jusqu'à des désorientations de 8° à 9°.

2.1.2.4 - Le joint de forte désorientation

Si les joints de faibles désorientations, même les plus généraux, peuvent être décrits à l'aide du modèle de la paroi de dislocations, la question des joints de forte désorientation a donné lieu à de nombreuses discussions à propos de modèles nés d'approches très différentes.

2.1.2.4.1 - Les modèles géométriques /98-106/

Ces modèles s'inspirent de l'étude cristallographique du raccordement de deux réseaux cristallins associés au joint de grains et proposent des schémas de structure atomique au moyen de critères géométriques (coïncidence, distance...).

Les méthodes géométriques peuvent constituer une première étape et sont en tout cas bien adaptées à l'interprétation de micrographies électroniques de joints de grains. Cependant, deux critiques essentielles peuvent être faites à ces modèles : d'une part ces critères géométriques sont nécessairement rigides et arbitraires, difficiles à appliquer dans des cas très généraux ; d'autre part, ils ne garantissent pas que l'arrangement obtenu en les appliquant est celui de moindre énergie.

2.1.2.4.2 - Les modèles énergétiques

Les modèles énergétiques constituent un premier pas dans la compréhension des propriétés du coeur des joints de grains.

Ces modèles sont fondés sur la minimisation par un processus de relaxation de l'énergie intergranulaire en fonction des différents paramètres définissant un joint de grains.

Ces modèles, qui n'ont pas les défauts des modèles géométriques, présentent l'avantage supplémentaire de fournir à la fois la position et l'énergie de chaque atome de la zone intergranulaire.

Les méthodes, ainsi que les difficultés rencontrées dans l'utilisation de ce modèle ont été discutées par ailleurs (/107-115/) et divers résultats ont été publiés par différents chercheurs (/111-112/, /115/).

Les figures 8 et 9 montrent comment varie l'énergie totale intergranulaire calculée dans le cas des joints de flexion symétriques d'axe [001] de l'aluminium et du cuivre (/108/, /112/).

On observe sur ces deux figures que les courbes obtenues avec des métaux différents sont presque identiques. Pour le joint de forte désorientation ($15^\circ < \theta < 75^\circ$), l'énergie intergranulaire est pratiquement constante, accusant des minima peu marqués pour les joints de macle de faibles indices.

On distingue conventionnellement deux termes dans l'expression de l'énergie totale :

- l'énergie "chimique" ou "énergie de liaison" qui est la somme des énergies des atomes qui ont au moins un de leurs plus proches voisins de l'autre côté du joint,

- l'énergie élastique qui est la différence entre l'énergie totale et l'énergie chimique. C'est l'énergie de déformation correspondant à une configuration d'énergie minimale /101/ .

Pour de grands angles, l'énergie chimique devient bien supérieure à l'énergie élastique (fig. 10).

La même méthode de calcul a été adaptée au cas d'un joint de flexion symétrique autour de l'axe [011] pour l'aluminium. Le résultat illustré par la figure 11 montre que parmi les joints de fortes désorientations, les macles (111) et (113) sont marquées par des minima très aigus d'énergie, alors que la macle (112) de faible indice elle aussi, se comporte comme un joint quelconque. Il n'existe aucune explication évidente de cette différence entre les macles (113) et (112) /112/.

La figure 12 donne quelques exemples de structures auxquelles cette méthode conduit; elle concerne le joint symétrique de flexion autour de l'axe [001] , pour l'aluminium.

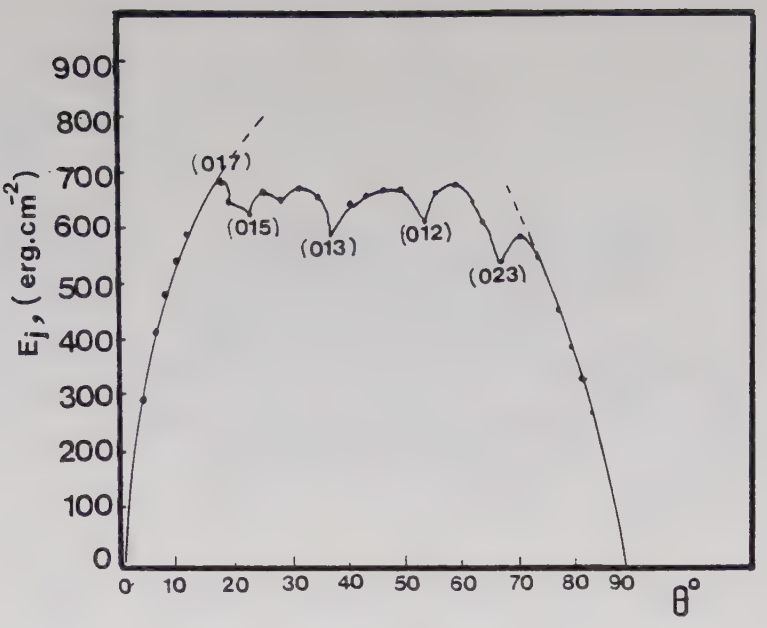


Fig. 8
Energie intergranulaire calculée pour les joints symétriques de flexion autour de l'axe [001] dans un métal de réseau C.F.C. (aluminium) (d'après /108, 112/)

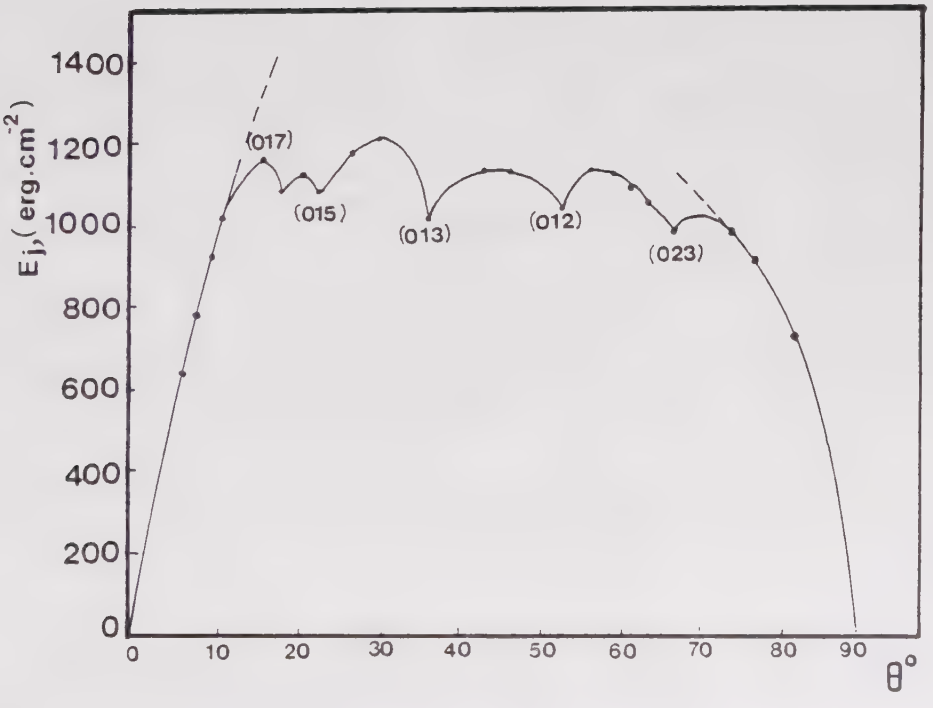


Fig. 9
Energie intergranulaire calculée pour les joints symétriques de flexion autour de l'axe [001] dans un métal de réseau C.F.C. (cuivre) (d'après /108, 112/)

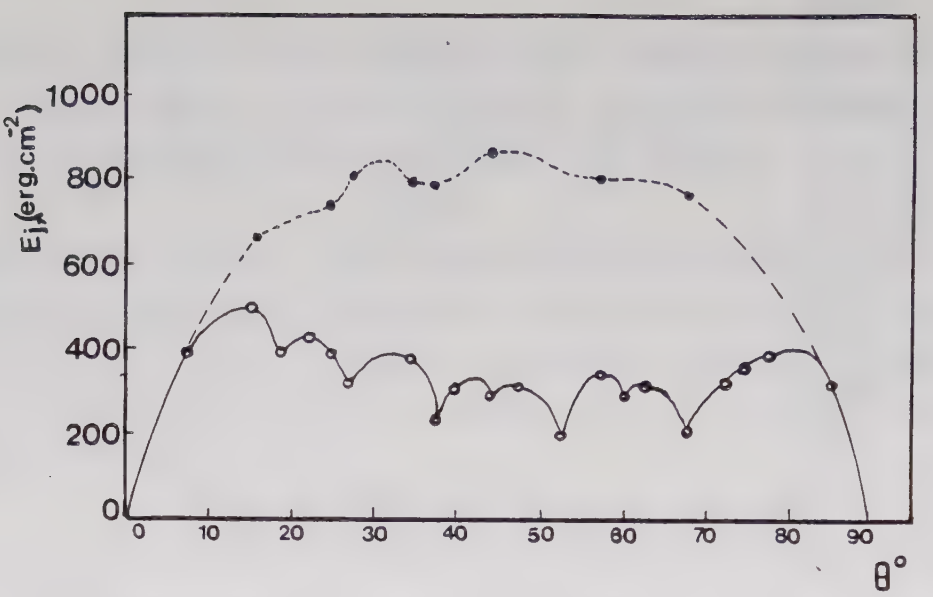


Fig. 10
Energie chimique (---) et énergie élastique (——)
de joints symétriques de flexion autour de l'axe [001]
dans un métal de réseau C.F.C. (cuivre)
(d'après /101/)

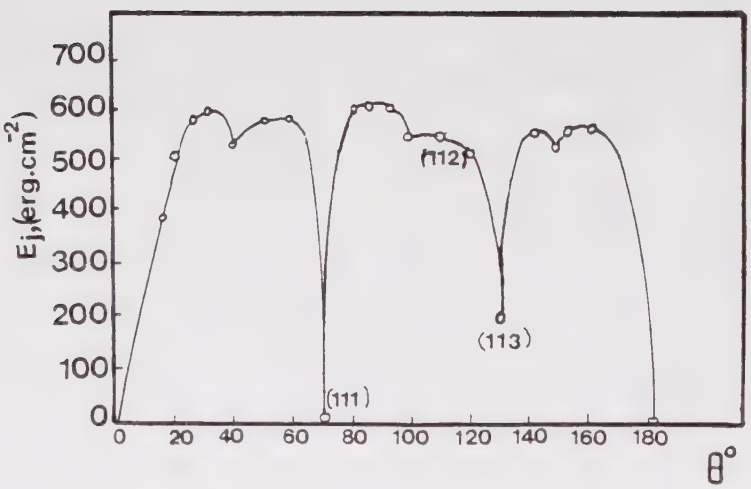


Fig. 11
Energie intergranulaire calculée dans le cas des joints
de flexion autour de l'axe [011]
dans un métal de réseau C.F.C. (aluminium)
(d'après /112/)

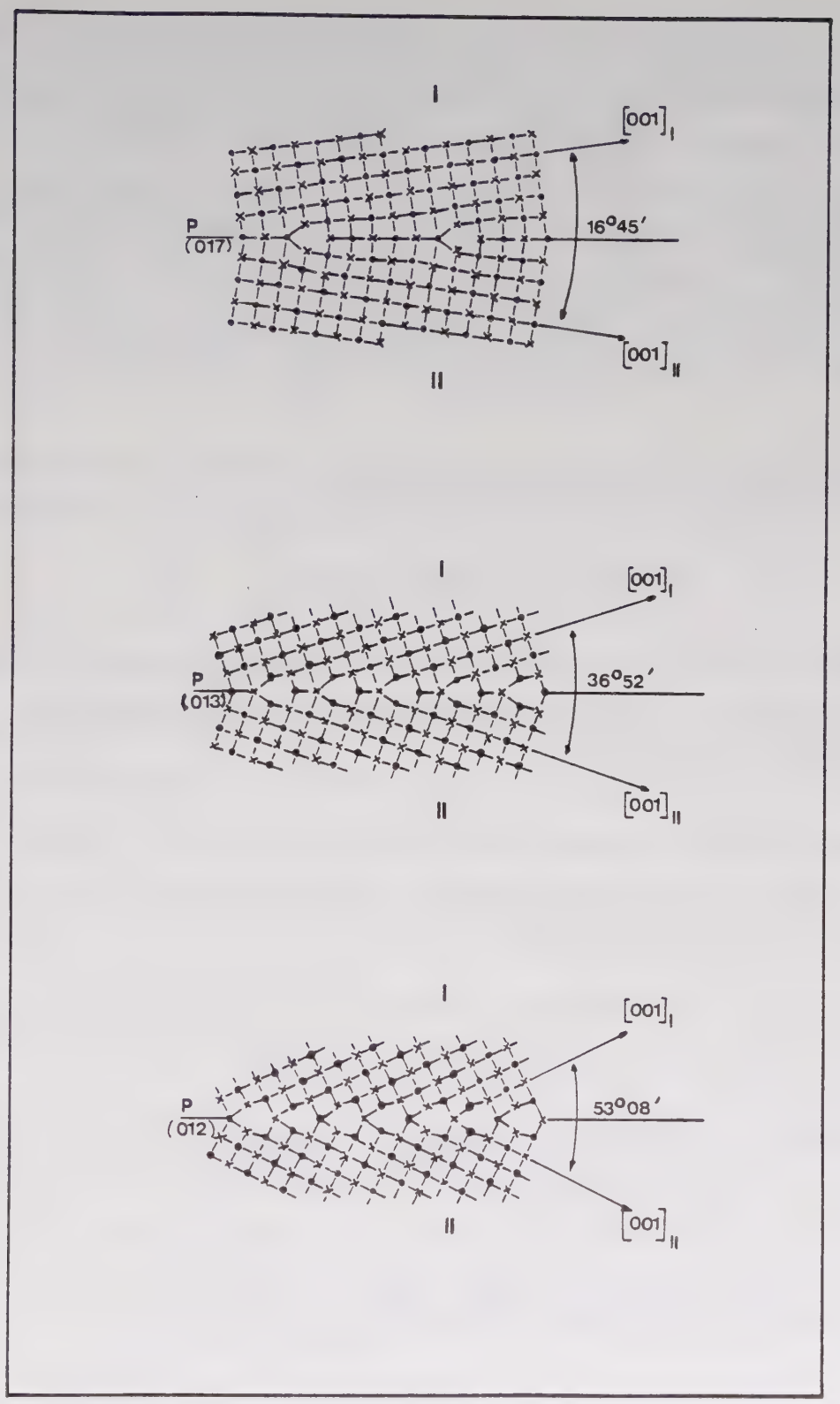


Fig. 12
Structure de quelques joints symétriques de flexion autour de l'axe [100] d'après /108/

On voit sur cette figure qu'on peut considérer le joint de faible désorientation comme une paroi de défauts linéaires (cristal imparfait) parallèle à l'axe de flexion, séparée par des zones d'ajustement sans défaut. Quand la désorientation croît, la distance entre les défauts diminue et ceux-ci deviennent jointifs pour la désorientation de 53° (macle {012}) ; lorsque la désorientation dépasse 53°, les défauts s'espacent de nouveau et laissent apparaître des zones d'ajustement sans défaut où le plan de raccordement est alors (011) (/111-112/).

2.2 - *Diffusion aux joints de grains*

2.2.1 - *La diffusion intergranulaire*

Les études de diffusion intergranulaire ont un grand intérêt à la fois pratique et théorique. Pratiquement les joints de grains sont des courts-circuits de diffusion.

On a constaté depuis de nombreuses années que les joints de grains constituent souvent un chemin préférentiel pour la diffusion lorsque la température est relativement basse.

Sur le plan théorique, l'étude de la diffusion intergranulaire permet de préciser la structure atomique du coeur du joint.

SMOLUCHOWSKI /116/ d'abord, puis HOFFMAN et TURNBULL (/117-118/) ont montré que le joint n'est pas une zone amorphe : la diffusion dans une direction parallèle à l'axe de flexion d'un joint de flexion symétrique autour de [100] est beaucoup plus rapide que dans une direction perpendiculaire à cet axe, même pour des désorientations élevées.

L'utilisation des radiotraceurs /119/ permet aussi de montrer que la pénétration d'une impureté le long d'un joint de grains est un phénomène anisotrope : cette pénétration dépend de la direction de propagation dans le joint.

FISHER /120/ a proposé son modèle de diffusion intergranulaire qui offre à la fois une définition du coefficient de diffusion intergranulaire et une méthode de mesure de ce coefficient.

D'après FISHER, la diffusion intergranulaire est un transport de matière dans une tranche d'épaisseur 2δ très faible , immergée dans la matrice (fig. 13). A l'intérieur de cette tranche, on admet qu'il y a, dans la direction du joint, proportionalité entre le flux de l'espèce diffusante $\bar{J}_Y$ et le gradient de concentration.

Le coefficient de proportionalité est,au signe près,le coefficient de diffusion intergranulaire :

$$D_j = \frac{-\bar{J}_Y}{\nabla c} \quad \text{pour} \quad |x| < \delta$$

La diffusion intergranulaire est dès lors caractérisée par un paramètre intrinsèque du joint de grains : le coefficient de diffusion intergranulaire D_j .

Depuis, la quasi-totalité des études quantitatives a consisté à mesurer ces coefficients de divers matériaux, pour divers éléments et diverses géométries. Des solutions mathématiques analogues à celle de FISHER ou plus rigoureuses ont été proposées (/121-126/).

Le modèle de FISHER soulève, dans son principe même, de nombreuses questions laissées sans réponse jusqu'à ces dernières années.

2.2.2 - *Diffusion intergranulaire et énergie des joints de grains*

BORISOV, GOLIKOV, SCHERBEDINSKY (/127-128/) ont proposé un calcul permettant d'évaluer l'énergie des joints de grains à partir des coefficients de diffusion en volume et intergranulaire. La relation de BORISOV (/127-129/) s'écrit :

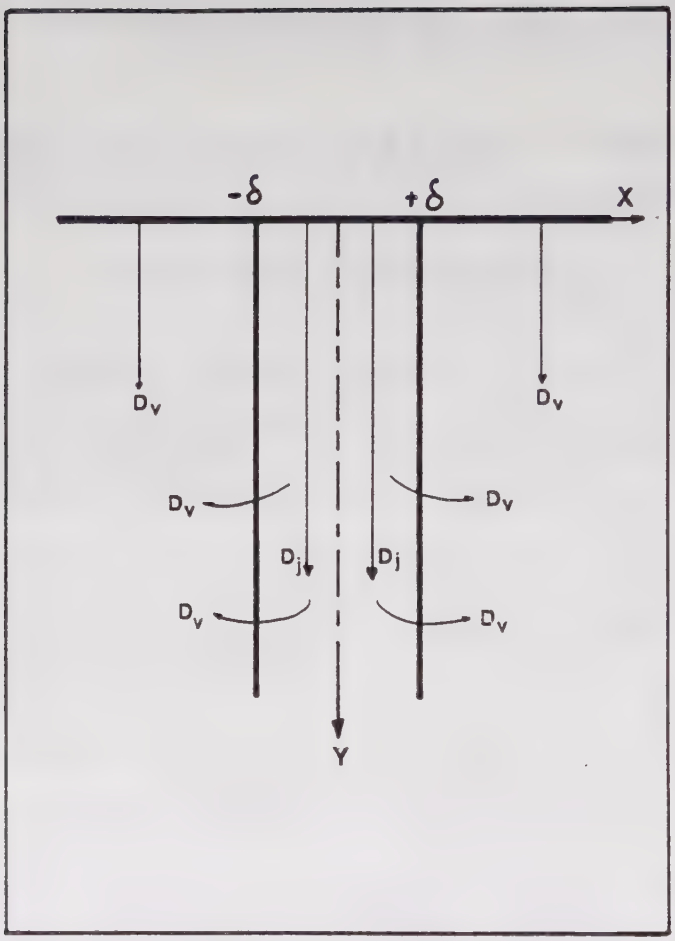


Fig. 13
Approximation de Fisher : Schéma des flux

$$Ej = \left[\frac{k}{2\delta^2} \left(\ell n \frac{D_{oj} \times 2a}{D_{ov}} + \ell n \frac{1}{\delta} \right) \right] T + \frac{k}{2R\delta^2} (Q_v - Q_j)$$

D_{ov} et D_{oj} = facteurs de fréquence associés à la diffusion en volume et intergranulaire

Q_v et Q_j = énergies d'activation en volume et intergranulaire

δ = distance moyenne des atomes à l'équilibre dans le joint

a = paramètre cristallographique

k et R = constantes.

Ainsi, l'énergie d'un joint de grains est la somme de deux termes :

l'un est équivalent à une enthalpie, indépendante de T et fonction de $Q_v - Q_j$, l'autre est une fonction des facteurs de fréquence dans le joint et dans le volume, équivalent à une entropie.

L'étude de l'autodiffusion /130/ du Fe-59 et du Ni-63 a permis de déterminer les valeurs de E_j pour divers alliages austénitiques Fe-Cr-Ni (Cr-18 % à 20 %, Ni variable). La mesure des coefficients de diffusion en volume et intergranulaire a permis de montrer que l'énergie des joints de grains décroît depuis l'acier de type 18-10 classique jusqu'au nickel-chrome 80-20, tout au moins dans le domaine de températures où aucune précipitation intergranulaire n'est apparente. Le même sens de variation de l'énergie intergranulaire avait déjà été observé pour des alliages Fe-Ni /131/.

ASSASSA et GUIRALDENQ /132/ ont étudié l'influence du carbone sur les cinétiques de diffusion en volume et aux joints des éléments de base d'une solution solide Fe-Cr-Ni. L'analyse des résultats montre que dans tous les cas, l'énergie intergranulaire correspond au classement Q_j Fe $>$ Q_j Cr $>$ Q_j Ni et que l'addition de carbone provoque un accroissement des énergies d'activation Q_j .

Le calcul de l'énergie de joints de grains des aciers inoxydables austénitiques Fe-Cr-Ni par la formule de BORISOV à partir des paramètres caractéristiques de la diffusion dans les deux directions (parallèle et perpendiculaire à l'axe de flexion [001] à 900°C) est présenté sur la figure 14. (/134/).

On remarque sur cette figure que les valeurs de l'énergie des joints varient peu d'une désorientation à l'autre, sauf pour la macle 53° (plan {012}) qui correspond à un minimum relatif.

Les différences observées pour les valeurs trouvées dans les deux directions pourraient être expliquées par une légère orientation préférentielle des sauts élémentaires dans le mécanisme de diffusion lacunaire.

Ces résultats sont en bon accord avec le calcul de GOUX /108/ et HASSON /111/ ainsi qu'avec le résultat plus récent de PUMPHREY /133/ qui a montré que dans le système C.F.C. et pour des joints de flexion symétriques d'axe [001] , l'énergie des joints de grains reste indépendante de la désorientation aux températures élevées.

L'introduction de silicium dans des aciers inoxydables austénitiques, modifie considérablement l'énergie des joints de grains. Cette énergie E_j passe par une valeur maximale pour une teneur en silicium voisine de 1 % /11/.

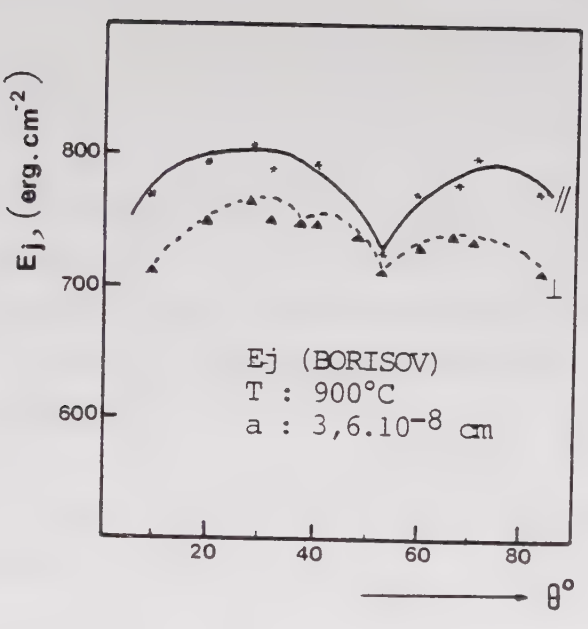


Fig. 14
Comparaison de Ej en fonction de la désorientation pour des diffusions parallèle et perpendiculaire à l'axe [001] , d'après /134/

2.2.3 - *Influence de quelques paramètres sur la diffusion intergranulaire*

2.2.3.1 - *Composition de l'alliage*

L'influence du nickel sur la diffusion intergranulaire dans l'alliage austénitique Fe-Cr-Ni a été étudiée /130/. La diffusion intergranulaire du fer semble d'autant plus rapide que la teneur en nickel est faible, tout au moins pour des températures inférieures à 1 050°C. Au-dessus de cette température, le phénomène de diffusion aux joints est sensiblement le même, quelle que soit la nuance envisagée.

Pour le nickel, à la température de 1 050°C, la vitesse de diffusion intergranulaire augmente avec la teneur en nickel.

L'addition de carbone joue un rôle essentiel dans la diffusion des trois éléments principaux de l'alliage austénitique Fe-Cr-Ni (16 % Cr - 14 % Ni) : alors qu'elle augmente systématiquement la mobilité en volume du fer, du chrome et du nickel, elle ralentit par contre la diffusion intergranulaire /132/.

Aux joints de grains les coefficients de diffusion se placent dans l'ordre suivant :

$D_j\,\delta\,Fe > D_j\,\delta\,Cr > D_j\,\delta\,Ni$, mais cet ordre est inversé au-dessus d'une certaine température, qui dépend de la teneur en carbone.

2.2.3.2 - *Angle de désorientation*

L'étude de l'autodiffusion intergranulaire de l'isotope Fe-59 dans des bicristaux de flexion d'acier inoxydable austénitique de composition 16 % Cr-14 % Ni désorientés autour de l'axe $[001]$, en fonction de l'angle de désorientation θ , dans la gamme des températures comprises

entre 800 et 1 050°C a été effectuée (/14/, /134/). La diffusion aux joints parallèlement à un axe [001] , dans cet intervalle de température, ne montre pas de différences très importantes en fonction des angles de désorientation ($10° < \theta < 80°$) sauf pour le plan de macle (012) situé à 53°. Ce résultat confirme les expériences de HAYNES et SMOLUCHOWSKI /135/ pour la diffusion du fer dans des bicristaux de Fe-Si entre 750 et 800°C. Le même résultat a été obtenu pour la diffusion perpendiculairement au joint autour de l'axe [001] .

L'autodiffusion intergranulaire conduit donc à des énergies de joints qui correspondent à celles calculées pour des joints quelconques de grande désorientation. La macle (012) $\{\theta = 53°\}$ se distingue par une énergie plus faible.

2.2.3.3 - Anisotropie de la diffusion intergranulaire

Des études /135/ ont montré que l'anisotropie de la diffusion intergranulaire diminue lorsque la température augmente. L'anisotropie des joints de faibles désorientations est élevée, elle diminue quand la désorientation augmente pour atteindre des valeurs moyennes pour les joints de grandes désorientations. Au-delà de $\theta = 60°$, on retrouve des valeurs analogues à celles des joints de faibles désorientations. La macle 53° (012) ne montre pas d'anisotropie particulière.

D'autre part, on a remarqué que la courbe de diffusion intergranulaire n'est pas symétrique autour de l'angle $\theta = 45°$ et que pour une température donnée, l'anisotropie des joints de faibles désorientations ($\theta < 30°$) est plus faible que celle des joints d'angles complémentaires ($\theta > 60°$).

2.3 - La corrosion intergranulaire

Nous avons constaté précédemment dans ce chapitre que le joint de grains n'avait pas la même structure que le cristal lui-même. Il est donc possible que les vitesses de corrosion ou d'oxydation soient différentes aux joints de grains et sur l' ensemble du métal.

Effectivement, dans certaines conditions, les matériaux métalliques présentent un phénomène de corrosion très localisé aux joints de grains. Ce phénomène peut être attribué à plusieurs causes dont : la précipitation intergranulaire, les facteurs électrochimiques, la structure, la désorientation et l'énergie du joint de grains. Les phénomènes accompagnant la corrosion intergranulaire sont donc très complexes.

Depuis un certain nombre d'années, l'utilisation des bicristaux a conduit à une meilleure compréhension du comportement des joints de grains vis-à-vis de la corrosion. Ainsi, des travaux systématiques sur des bicristaux d'aciers inoxydables (/7/, /10/, /14/) et d'aluminium (/9/, /12/, /13/, /15-16/), ont été effectués dans différents milieux aqueux. Ils ont permis de mettre en évidence une étroite relation entre l'importance de l'attaque intergranulaire et l'énergie des joints de grains, particulièrement aux faibles valeurs de la désorientation. Par contre, dans le domaine des fortes désorientations, il est beaucoup plus difficile de dégager une influence de l'énergie des joints de grains sur la corrosion intergranulaire. Dans de nombreux cas, il n'est pas possible de rattacher aussi étroitement corrosion intergranulaire et énergie intergranulaire (/10/, /15-16/).

TROISIÈME CHAPITRE

3. *TECHNIQUES EXPERIMENTALES*

Les méthodes gravimétriques sont très employées dans les études portant sur l'oxydation des métaux et alliages.

Dans nos travaux, nous avons surtout utilisé une méthode pondérale discontinue consistant à peser systématiquement les échantillons avant et après les essais, de durées variables.

Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude de l'évolution de la morphologie des couches d'oxydes au cours de l'oxydation. Comme elle permet d'effectuer des essais sur plusieurs échantillons simultanément et dans des conditions d'oxydation pratiquement identiques, elle a été également utilisée pour comparer les comportements à l'oxydation de bi-cristaux d'acier inoxydable austénitique de différentes désorientations.

L'existence d'une thermobalance dans notre laboratoire, nous a permis de réaliser parallèlement aux expériences d'oxydation en discontinu, des essais complémentaires de longue durée avec enregistrement continu du gain de masse. Pour celà, il a été nécessaire de modifier le système d'alimentation continue en eau du ballon producteur de vapeur associé à l'installation.

Nous décrirons ci-dessous, les deux appareils que nous avons utilisés pour nos travaux.

3.1 - *Dispositif d'essais discontinus*

3.1.1 - *Conception de l'appareillage et principe de fonctionnement*

Il est schématisé sur la figure 15.

La vapeur est produite dans un ballon par ébullition d'eau déminéralisée préalablement dégazée par barbotage d'un courant d'argon. La température du ballon est réglée à l'aide d'un thermostat à huile (1).

La vapeur est entraînée par une circulation d'argon "U"* à débit constant, purifié par passage dans un récipient contenant du cuivre et de l'oxyde CuO, chauffé à une température comprise entre 350 et 400°C (2), puis passé sur un tamis moléculaire.

On choisit le débit de façon à obtenir la stabilité de la pression dans le four au niveau des échantillons, stabilité confirmée par la régularité du "bulle à bulle" à la sortie du four.

Les échantillons sont suspendus dans un tube-laboratoire en quartz, dans une zone de 6 cm de longueur disposée à l'intérieur d'un four (3).

La constance de la température dans la zone de travail est assurée au moyen d'un régulateur (4).

La vapeur d'eau passe dans le tube-laboratoire où sont suspendus les échantillons puis elle est condensée à la sortie ; l'eau revient ensuite au ballon producteur. Nous utilisons donc un circuit fermé : la perte d'eau dans le ballon producteur de vapeur est négligeable.

---

* Argon "U", composition volumique : Ar = 99,995 % ; O_2 < 5 vpm ; H_2O < 5 vpm ; N_2 < 40 vpm.

(1) LAUDA W.B. 20-S8 ; (2) ADAMEL T2 ; (3) ADAMEL M5 ; (4) HONEYWELL

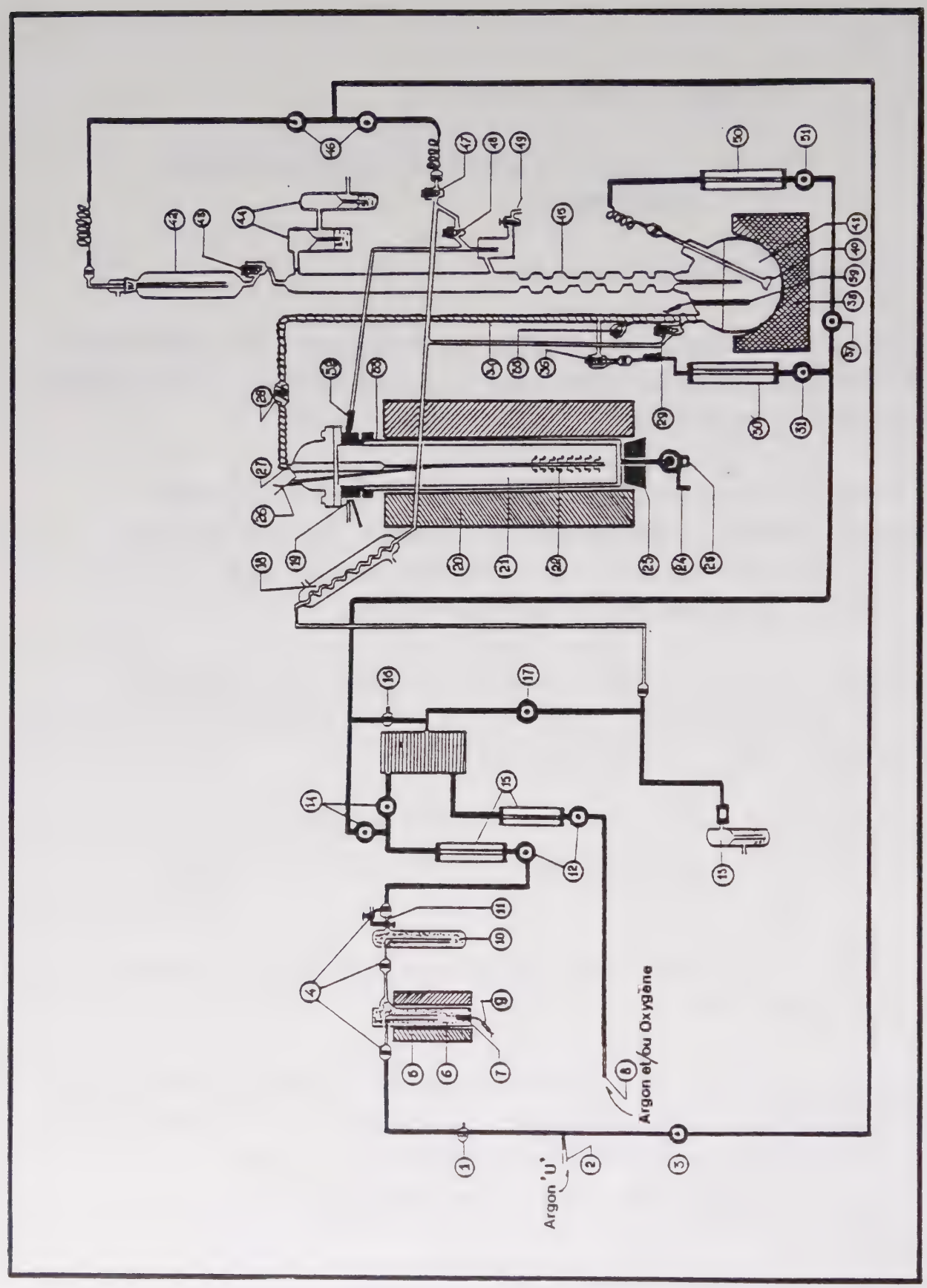


Fig. 15
Schéma de l'appareillage d'essais discontinus

NOTATIONS DE LA FIGURE 15

1 Vanne HOKE
2 Entrée d'argon "U"
3 Vanne SETARAM
4 Joints BAG Guiot
5 Four de purification ADAMEL
6 Récipient contenant du mélange Cu/CuO en bâtonnets
7 Doigt de gant
8 Entrée d'oxygène
9 Thermocouple chromel-alumel
10 Récipient contenant du tamis moléculaire
11 Robinet vers le groupe de pompage à vide
12 Vannes Adwards High Vacuum
13 Bulleur
14 Vannes Edwards High Vacuum
15 Débitmètres
16 Vanne de réglage fin HOKE
17 Vanne Edwards High Vacuum
18 Condenseur
19 Entrée et sortie de l'eau de refroidissement du four
20 Four ADAMEL
21 Tube-laboratoire
22 Support d'échantillons
23 Isolation thermique
24 Robinet d'évacuation du tube réfractaire
25 Vanne DAM
26 Entrée des thermocouples
27 Joint Quartex
28 Joint BAG Guiot
29 Vanne SVT
30 Débitmètre
31 Vanne Edwards High Vacuum
32 Raccord verre-métal SVT
33 Tube réfractaire
34 Cordon chauffant
35 Vanne SVT
36 Vanne SVT
37 Vanne SETARAM
38 Ultra thermostat LAUDA
39 Doigt de gant
40 Diffuseur en verre fritté
41 Ballon producteur de vapeur
42 Réservoir d'eau
43 Vanne SVT
44 Bulleurs
45 Condenseur
46 Vannes SETARAM
47 Robinet WEST-GLASS
48 Vanne SVT
49 Robinet West-Glass
50 Débitmètre
51 Vanne Edwards High Vacuum

Au cours de l'expérience, le débit total au niveau des échantillons ainsi que la pression utilisée sont maintenus constants.

La figure 16 montre une vue d'ensemble de l'installation utilisée.

3.1.2 - *Méthode expérimentale*

Pour chaque essai, les échantillons sont préalablement pesés. Une fois les échantillons mis en place dans le tube laboratoire, ce dernier est isolé par fermeture du robinet 35. On évite ainsi la présence d'humidité provenant du ballon producteur.

On effectue alors un dégazage sous vide du tamis moléculaire, par chauffage à 300°C environ. Il est ensuite ramené à la température ambiante ; on peut alors l'utiliser pour purifier l'argon provenant du four contenant le récipient de CuO/Cu. Ce dernier est porté à une température de 350 à 400°C. L'argon est ensuite mis en circulation dans le dispositif de purification avec une surpression de 0,2 bar à l'entrée des pièges. Le circuit est ainsi dégazé par circulation d'argon purifié.

Le dégazage des échantillons est assuré par un "by-pass" d'argon (débitmètre 30 et robinet 36), le robinet 35 étant toujours fermé.

On maintient la circulation d'argon dans le circuit pendant la montée en température du four et du ballon producteur.

Lorsque la température du four atteint 600°C au niveau des échantillons, la température du ballon producteur 100°C et dès que les deux températures sont constantes, on ferme le "by-pass" par la vanne 31 et le robinet 36, et on ouvre le robinet 35. On rompt ainsi l'isolement des échantillons et l'essai commence.

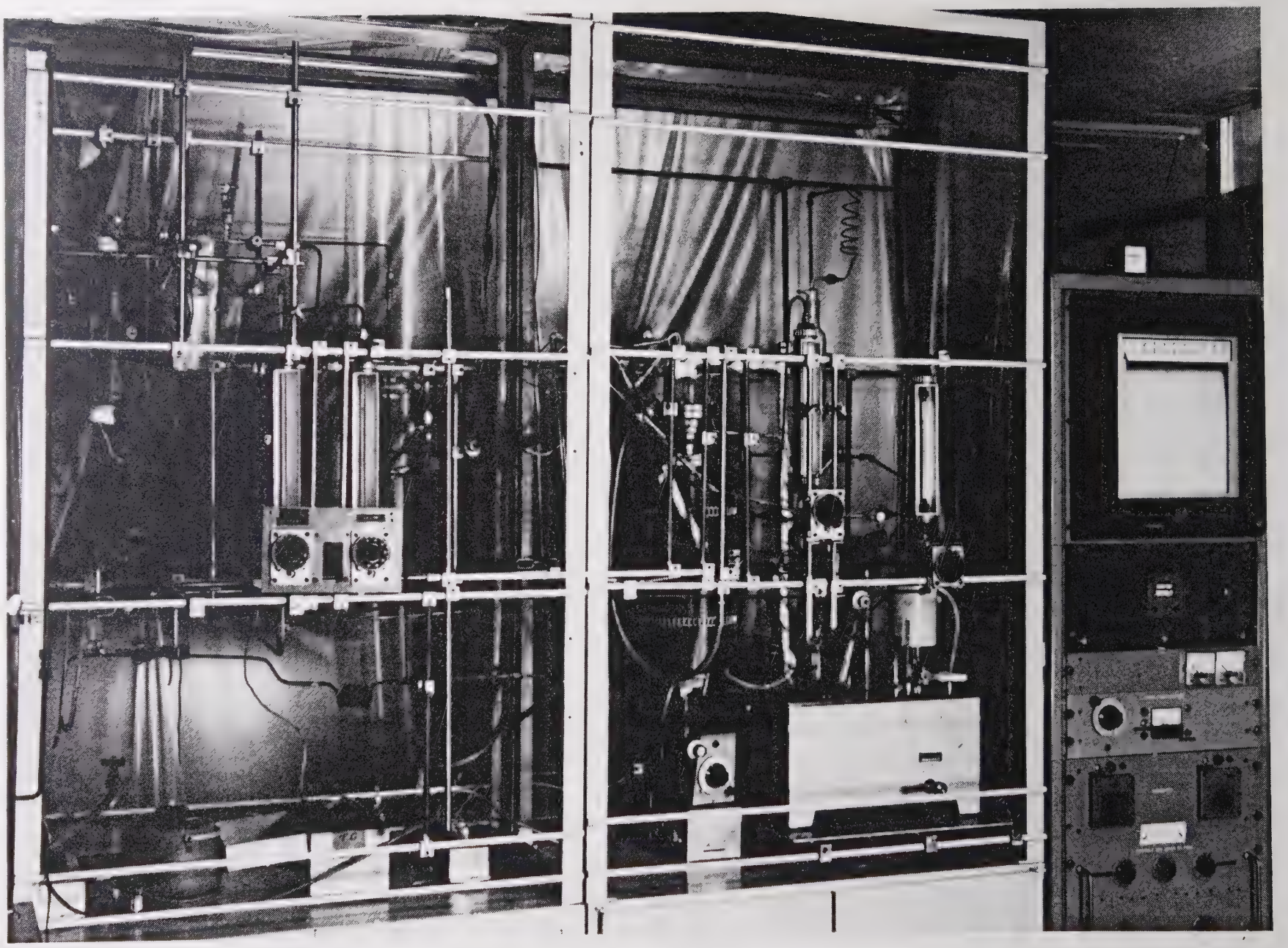


Fig. 16
Ensemble de l'appareillage d'essais discontinus

Afin d'éviter toute condensation prématurée de vapeur d'eau, qui pourrait entraîner une variation du débit total au niveau des échantillons, nous avons disposé un cordon chauffant sur la portion du tube-laboratoire qui conduit la vapeur d'eau vers les échantillons.

Lorsque l'essai est terminé, on coupe simultanément le four et le thermostat du ballon producteur, on ferme le robinet 35 afin de couper l'alimentation de vapeur d'eau et on ouvre le "by-pass" pour que l'argon puisse balayer les échantillons pendant que le four refroidit.

On coupe l'arrivée d'argon vers le ballon producteur par fermeture de la vanne 37 et on ouvre le robinet 29 pour éviter la remontée d'eau dans le tube 45 pendant le refroidissement.

Les échantillons sont récupérés à la température ambiante.

3.2 - *Dispositif d'essais continus*

3.2.1 - *Conception de l'appareillage et principe de fonctionnement*

Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans une thermobalance SETARAM modèle B.60 à enregistrement continu, sensible à 0,1 milligramme. Celle-ci est équipée d'un four SETARAM modèle 1 000°C. L'installation est schématisée sur la figure 17.

Un régulateur électronique de température, utilisant un thermocouple chromel-alumel, permet d'assurer la constance de la température dans la zone de travail.

L'échantillon suspendu à un fil de platine est disposé dans un tube laboratoire, entièrement en quartz, muni d'un système anticonvection

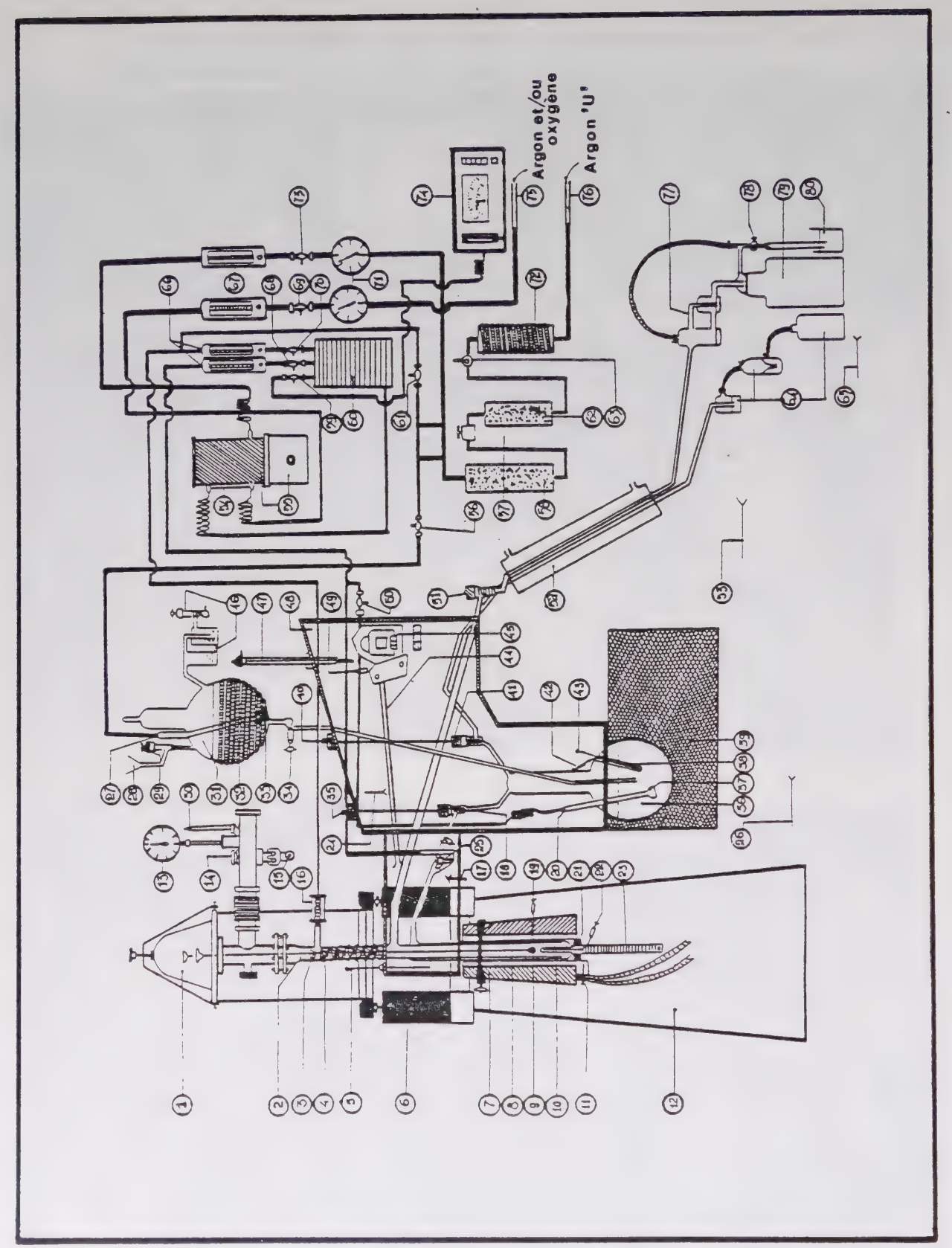


Fig. 17
Schéma de l'appareillage d'essais continus

NOTATIONS DE LA FIGURE 17

1 Thermobalance Ugine-Eyraud (B-60)
2 Tube-laboratoire en quartz
3 Ecrans en pyrex
4 Cordon chauffant
5 Thermomètre
6 Briques en plomb sur feuilles de caoutchouc
7 Four SETARAM type 1 000°C
8 Porte-échantillon (fil de platine Ø 0,1 mm)
9 Echantillon
10 Doigt de gant
11 Entrée et sortie d'eau de refroidissement du four
12 Socle en béton rempli de sable
13 Manomètre à lame BLONDELLE
14 Vanne LEYBOLT
15 Raccord pour le groupe de pompage à vide
16 Raccord tubulaire souple SVT
17 Thermostat bi-lame
18 Vanne du type SVT
19 Thermocouple chromel-alumel
20 Raccord verre-métal SVT
21 Isolant thermique (amiante)
22 Thermocouple chromel-alumel
23 Crémaillère
24 Sonde de sécurité (chaleur)
25 Vanne du type SVT
26 Sonde de sécurité (d'eau)
27 Raccord verre-métal SVT
28 Entonnoir
29 Robinet
30 Jauge à vide
31 Ballon réservoir d'eau
32 Cordon chauffant
33 Diffuseur en verre fritté
34 Robinet
35 Commande extérieure de vanne
36 Ballon générateur de vapeur
37 Diffuseur en verre fritté
38 Doigt de gant
39 Ultra thermostat LAUDA
40 Commande extérieure de vanne
41 Vanne du type SVT
42 Thermocouple chromel-alumel
43 Thermomètre
44 Tube en pyrex
45 Ventilateur tangentiel chauffant
46 Double bulleur, équipé d'un robinet
47 Thermomètre à contact
48 Enceinte à température régulée
49 Thermostat bi-lame
50 Vanne de réglage fin HOKE
51 Vanne du type SVT
52 Condenseur
53 Sonde de sécurité (d'eau)
54 Raccord verre-métal SVT
55 Mélangeur et agitateur magnétique
56 Vanne de réglage fin HOKE
57 Vanne PROLABO
58 Récipient contenant du silicagel
59 Vanne de réglage fin HOKE
60 Distributeur
61 Vanne de réglage fin Hoke
62 Récipient contenant du tamis moléculaire
63 Vanne de réglage fin HOKE
64 Bulleur
65 Sonde de sécurité
66 Débitmètres BROOKS
67 Débitmètres BROOKS
68 Vanne de réglage fin HOKE
69 Vanne de réglage fin HOKE
70 Vanne de réglage fin HOKE
71 Manomètres à lame BLONDELLE
72 Récipient contenant du mélange Cu/CuO en bâtonnets
73 Vanne de réglage fin HOKE
74 Analyseur d'oxygène MECANALYSE, W.O.M.
75 Arrivée d'argon et/ou d'oxygène
76 Arrivée d'argon "U"
77 Bulleur
78 Robinet
79 Flacon récepteur de l'eau condensée
80 Récipient d'eau/bulleur.

et raccordé à un groupe de pompage permettant d'éliminer l'humidité provenant de l'essai antérieur. La partie supérieure du tube-laboratoire est constituée d'un système d'écrans, chauffage et contre-courant gazeux, destiné à empêcher la montée de la vapeur d'eau dans le système de pesée de la thermobalance.

L'autre extrémité du porte-échantillon est accrochée à la nacelle porte-tares et cette dernière au fléau de la thermobalance.

De façon à éviter les remontées de vapeur d'huile, susceptibles de se produire avec une pompe primaire à palettes, un groupe de pompage à sorption est utilisé et permet d'obtenir un vide voisin de 1,5 Pa dans le tube-laboratoire.

Le système de génération de vapeur d'eau comprend :

- un ballon réserve d'eau,
- un ballon producteur de vapeur.

Les deux ballons en pyrex, communiquants entre eux, sont munis de plusieurs piquages (fig. 17).

Le niveau est maintenu à peu près constant à la moitié de ce ballon, par l'intermédiaire d'un tube en pyrex relié à la réserve d'eau située au-dessus du ballon producteur. Ce dernier est équipé d'une arrivée d'argon purifié qui sert à éliminer l'air introduit lors du remplissage et d'un double bulleur.

De façon à éviter la chute du débit de vapeur d'eau lors de l'écoulement de l'eau du ballon réservoir à la température ambiante, on a prévu un système de préchauffage de ce ballon.

Le col du ballon producteur de vapeur est muni de deux sorties pour la vapeur produite. Ce système permet d'intervenir à tout moment sur le générateur de vapeur en isolant son circuit sans qu'il soit nécessaire de modifier les réglages.

La régulation de la température du ballon producteur et par suite du débit de vapeur d'eau sont assurés par un thermostat (1).

Pour éviter la condensation de la vapeur d'eau dans les canalisations où elle circule, en amont et en aval du tube-laboratoire, on a construit une enceinte en copolymère méthacrylate de méthyle (2), matériau qui garde une bonne tenue même à 110°C. Cette enceinte est maintenue à une température constante au voisinage de 100°C.

La climatisation est assurée par un ventilateur tangentiel chauffant ; la ventilation est permanente tout au long de l'expérience et le chauffage est commandé par un thermomètre à contact qui agit sur un relai électronique PROLABO délivrant la puissance nécessaire pour maintenir la température désirée à l'intérieur de cette enceinte.

La vapeur est entraînée par une circulation d'argon"U" purifié par passage dans un récipient contenant un mélange Cu/CuO dont la température est maintenue entre 350 et 400°C et sur un tamis moléculaire 5 Å à température ambiante et à débit constant.

Un tampon de silicagel a été utilisé pour éviter la remontée de la vapeur d'eau provenant de l'appareillage dans le dispositif de purification en cas d'arrêt d'alimentation d'argon.

La détermination préalable de la teneur en oxygène de l'argon est assurée par un analyseur d'oxygène (3).

---

(1) LAUDA ; (3), MECANALYSE W.O.M.

(2) TRANSALLYL-10.

La vapeur d'eau, après passage dans le tube-laboratoire, est récupérée dans un piège froid en pyrex où circule du glycol maintenu à une température voisine de 1°C. Cette température est réglée à l'aide d'un cryostat (1).

Le débit de vapeur d'eau au niveau de l'échantillon peut ainsi être évalué à partir du volume d'eau recueilli dans le réservoir.

3.2.2 - *Méthode expérimentale*

On effectue d'abord un dégazage sous vide de l'ensemble des récipients contenant du tamis moléculaire et du silicagel respectivement à 300 et et 80°C.

Après dégazage, ils sont ramenés à la température ambiante, le récipient contenant le mélange Cu/CuO est porté à une température de 350 à 400°C et l'argon est mis en circulation dans le dispositif de purification avec une surpression de 0,8 bar à l'entrée des pièges.

L'échantillon est d'abord pesé. Il est ensuite placé sur son support. On procède alors à l'équilibrage de la thermobalance en conservant le maximum de sensibilité. Ainsi, pour une variation de masse de 10 mg, nous trouvons un déplacement de 157 mm sur le papier d'enregistrement. Cette opération terminée, le fléau de la thermobalance est relevé, et on ferme le capot de celle-ci pour réaliser le vide dans l'installation.

On prépare ensuite le groupe de pompage par régénération des deux pompes contenant la zéolite.

L'ensemble de la thermobalance et du tube-laboratoire contenant l'échantillon est isolé par fermeture des vannes 14, 61, 73, des robinets 18, 25 et 51 et on fait le vide par ouverture de la vanne 14 qui est reliée au groupe de pompage ; on n'utilise qu'une seule pompe. Lorsqu'elle est saturée, on l'isole afin de poursuivre avec la deuxième,

---

(1) SECASI.

jusqu'à obtenir un vide proche de 1,50 Pa. Puis elle est isolée par fermeture de la vanne 14, l'ensemble de la thermobalance et du tube-laboratoire contenant l'échantillon étant "en vide statique".

Pour établir la pression atmosphérique dans l'appareil, on introduit de l'argon purifié par ouverture de la vanne 73, les robinets 51 et 78 étant ouverts.

On peut remplir le ballon de réserve d'eau après l'avoir isolé par fermeture du robinet 34. On fait barboter dans l'eau de l'argon purifié, afin de chasser l'air qui entre lors du remplissage.

Pour établir la liaison entre les deux ballons, il suffit d'ouvrir le robinet 34, les robinets 29 et 46 étant fermés. Toutes ces opérations peuvent être réalisées quand une expérience est en cours, sans perturber sa bonne marche.

Pour démarrer l'essai, on procède aux opérations suivantes : on baisse le fléau de la thermobalance pour enregistrer une ligne de base qui est très rapidement stabilisée. Dès que le four est à la température de 600°C, on le met en position haute jusqu'à ce que la zone de chauffage isotherme soit placée au niveau de l'échantillon. Dès que la température au niveau de l'échantillon atteint 300°C, on effectue l'introduction de la vapeur d'eau dans le tube-laboratoire. Ce moment marque le démarrage de l'essai. Lorsque la température du four et du tube-laboratoire sont identiques (600°C dans notre cas) on observe un décalage de la ligne de base par rapport à sa position antérieure. La stabilité de cette ligne est atteinte en quelques minutes lorsque le débit de vapeur s'est régularisé.

3.3 - *Méthodes d'examens*

3.3.1 - *Micrographie*

Nous avons réalisé des examens systématiques, au microscope optique et parfois au microscope électronique à balayage, des surfaces et des coupes des échantillons oxydés, préalablement enrobés dans des résines

thermodurcissables. Ils nous ont permis de mettre en évidence un certain nombre de particularités liées à la croissance des couches d'oxydes formées pendant l'oxydation telles que : nodules, pénétrations, pincements et la structure de la pellicule d'oxydes elle-même.

Une attaque par une solution aqueuse fluonitrique* pendant 30 à 60 secondes révèle les joints de grains du métal résiduel, ainsi que la structure de celui-ci.

La nature et éventuellement la composition des oxydes de la pellicule peuvent être déterminées par des méthodes physiques comme la diffractométrie de rayons X et l'analyse à la sonde électronique.

3.3.2 - *Diffractométrie de rayons X*

3.3.2.1 - Spectromètre X

Nous avons utilisé exclusivement le rayonnement K_α du cobalt avec un filtre de fer et opéré par réflexion sur l'échantillon massif en utilisant un spectrogoniomètre équipé d'une sonde à scintillation PHILIPS modèle PW 1050/25.

3.3.2.2 - Méthode de Laüe

La diffraction des rayons X selon la méthode de Laüe permet de déterminer l'orientation d'un cristal dans l'espace. Nous avons utilisé la méthode de Laüe en retour avec une anticathode de tungstène pour vérifier la désorientation des joints de grains de bicristaux d'acier inoxydable 17-13 ainsi que l'orientation de la couche d'oxydes formée. Tous les travaux sont effectués sur une chambre UNICAM-type S 2S, de l'appareil Siemens-Kristallo flux.

---

* Composition volumique de la solution aqueuse fluonitrique : 5 parties H_2O + 1 partie HF + 5 parties HNO_3.

3.3.3 - *Analyse à la sonde électronique*

Grâce à cette technique d'analyse nous avons pu établir systématiquement, dans le cas spécifique de l'oxydation de bicristaux d'acier inoxydable austénitique 17-13, les profils donnant les concentrations en fer, chrome et nickel en fonction de la distance parallèlement et perpendiculairement au joint de grains.

Toutes ces analyses ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL, JMS-U3 équipé d'un système de microfluorescence X par dispersion d'énergie (EDAX).

QUATRIÈME CHAPITRE

4. ETUDE DE L'OXYDATION DES POLYCRISTAUX D'ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE A 17 % DE CHROME ET 13 % DE NICKEL DANS LA VAPEUR D'EAU A 600°C

4.1 - *Introduction*

Des expériences d'oxydation des aciers inoxydables austénitiques de type 18-10 /6/ révèlent certains aspects particulièrement intéressants, comme les phénomènes de pénétrations et de pincements de la couche d'oxydes intérieure.

La révélation chimique sur coupe métallographique montre que ces phénomènes semblent liés à la présence des joints de grains. Il est donc intéressant de les suivre de façon plus approfondie en utilisant des bicristaux de même composition et de désorientations connues.

La difficulté de fabrication de bicristaux d'acier inoxydable austénitique de composition 18 % Cr, 10 % Ni (en raison de leur composition qui ne correspond pas à une phase austénitique stable jusqu'à la température du liquidus) nous a obligé à utiliser des bicristaux d'acier inoxydable austénitique de composition 17 % Cr et 13 % Ni.

Ces bicristaux ont été fabriqués au Département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Il est prudent d'utiliser dans un premier temps des polycristaux d'acier inoxydable austénitique de la même composition que les bicristaux afin de pouvoir comparer les résultats observés à ceux obtenus pour des polycristaux d'acier inoxydable austénitique de type 18-10.

A partir de cette observation, des études plus approfondies sur des bicristaux peuvent être envisagées.

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'étude de l'oxydation des polycristaux d'acier inoxydable austénitique de composition 17 % Cr-13 % Ni dans la vapeur d'eau à 600°C.

4.2 - *Matériau utilisé*

Les échantillons proviennent d'une barre d'acier inoxydable austénitique à bas carbone, dont la composition est donnée dans le tableau I :

Cr	Ni	C	Si	P	Fe
18,7	13,5	0,003	<0,110	0,0014	Complément

TABLEAU 1
Pourcentage en poids des différents éléments dans l'alliage étudié

4.3 - *Préparation des échantillons*

La préparation des échantillons comprend les processus de découpage et polissage mécaniques, le traitement thermique d'homogénéisation et la préparation de la surface initiale.

Les échantillons ont la forme de rondelles de 1 mm d'épaisseur et de 20 mm de diamètre. Pour pouvoir suspendre commodément ces échantillons, nous les avons percés d'un trou de 2 mm de diamètre au voisinage de la circonférence.

On effectue ensuite un polissage mécanique jusqu'au papier 600, sous eau, de façon à éliminer les rayures éventuelles ainsi que les zones écrouies lors du découpage mécanique. Les bords des échantillons sont aussi polis.

On dégraisse ensuite soigneusement les échantillons à l'acétone et à l'alcool sous ultra-sons afin d'éviter tout phénomène de carburation de la surface au cours du traitement thermique ultérieur.

Afin de leur assurer une structure entièrement austénitique, on les hypertrempe : ils sont maintenus 7 minutes à 1 050°C sous un vide de $1,50.10^{-4}$ Pa puis trempés à l'hélium à 200°C et refroidis à la vitesse imposée par l'inertie thermique du four.

La dernière étape est la préparation de l'état de surface. Nous avons choisi comme état de surface initial celui fourni par un polissage électrolytique dans un bain acéto-perchlorique*.

Après polissage, les échantillons sont lavés abondamment à l'eau de ville, à l'eau permutée puis à l'alcool. Ils sont ensuite dégraissés à l'acétone et à l'alcool sous ultra-sons. Les échantillons sont finalement rincés à l'alcool et séchés à l'air froid. Ils sont gardés dans un dessicateur, prêts à l'emploi.

La diffraction des rayons X montre que le métal ainsi traité ne présente aucune trace sensible d'écrouissage superficiel.

4.4 - *Conditions expérimentales*

Pour toutes les expériences d'oxydation prévues, aussi bien dans les essais discontinus que dans les essais continus, nous avons choisi la vapeur d'eau comme seul milieu oxydant, à une seule température de travail : 600°C et à la pression atmosphérique.

---

* 940 ml CH_3COOH + 60 ml $HClO_4$ 60 % , température ambiante, V = 33 volts pour une cathode d'acier inoxydable.

Pour les essais discontinus, nous avons adopté des durées d'essais de 24, 48, 92, 144, 260, 500 et 1 000 heures.

Des durées relativement longues de 625 heures ont été adoptées pour des essais continus en thermobalance.

Dans toutes les expériences, nous avons utilisé l'argon "U" comme gaz porteur de la vapeur d'eau.

4.4.1 - Essais discontinus

Dans ces essais, l'argon a un débit constant de 3,34 $l.h^{-1}$ à la température ambiante. Ce choix correspond à l'obtention d'une bonne stabilité de la pression dans le four au niveau des échantillons, confirmée par la régularité du bullage à la sortie du four. Ce débit de 3,34 $l.h^{-1}$ à la température ambiante, correspond à un débit de 8,267 $l.h^{-1}$ à 600°C.

La quantité d'eau récupérée à la sortie est de 90 $ml.h^{-1}$ à la température ambiante, ce qui correspond à un débit de vapeur d'eau de 358,2 $l.h^{-1}$ à 600°C. Nous avons donc un débit total de 366,467 $l.h^{-1}$ au niveau des échantillons à 600°C.

La température du thermostat est fixée à 113,5°C. Pour chaque essai, le tube-laboratoire contient 3 échantillons.

4.4.2 - Essais continus

Etant donné que dans ces essais continus nous avons utilisé un circuit ouvert, l'approvisionnement en eau constitue un paramètre qui définit l'autonomie de l'appareillage.

L'emploi de la thermobalance nous a obligé à éviter l'utilisation d'un débit trop fort qui risquerait d'entrainer la vapeur d'eau dans son système de pesée, même si toutes les précautions envisagées (écrans, contre-courant de gaz, etc...) sont prises.

Pour que les résultats de ces essais soient comparables à ceux obtenus dans des essais discontinus, et compte tenu des restrictions mentionnées ci-dessus, nous nous sommes limité à l'emploi des débits suivants :

- débit d'argon vers le ballon générateur de vapeur à température ambiante : 4,2 $l.h^{-1}$,

- débit d'argon à 600°C : 10,393 $l.h^{-1}$,

- eau récupérée à la sortie (à température ambiante) : 91 $ml.h^{-1}$,

- vapeur d'eau à 600°C : 362,129 $l.h^{-1}$,

- débit total à 600°C : 372,522 $l.h^{-1}$,

- contre-courant d'argon du tube-laboratoire : 8,8 $l.h^{-1}$,

- la température imposée au thermostat est de 113°C.

Les méthodes expérimentales ont été résumées respectivement pour les essais discontinus et les essais continus au chapitre 3, § 3.1.2 et § 3.2.2.

Pour les essais continus, dès que la vapeur produite est dirigée vers le tube-laboratoire, on assure rapidement l'arrivée du contre-courant de gaz dans le tube-laboratoire.

A l'aide de microscopes optique et électronique, nous avons procédé à des observations en surface et sur coupes, des oxydes formés sur les échantillons.

4.5 - Résultats expérimentaux

4.5.1 - Essais discontinus

4.5.1.1 - Constitution et morphologie de la pellicule formée

On constate que l'oxydation est généralisée sur toute la surface des échantillons. Les échantillons oxydés pendant 24, 48, 92, 144, 260 et 500 heures présentent à l'observation visuelle une couleur grise et un aspect granitique.

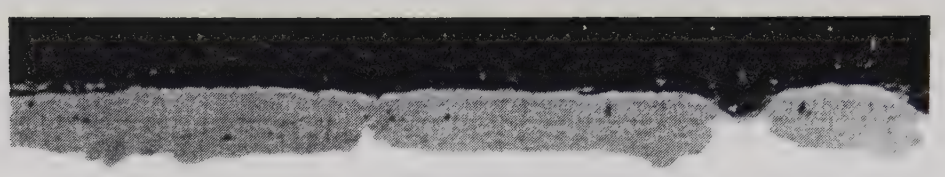
Les examens micrographiques sur coupe et les analyses radiocristallographiques révèlent que la pellicule formée est pratiquement continue et constituée principalement de deux oxydes de couleurs grises légèrement différentes : un spinelle du type M_3O_4 (M = Fe, Cr, Ni) à l'interface avec le métal et la magnétite Fe_3O_4 (fig. 18a et 18b).

On a également constaté la présence de nombreux pincements et pénétrations dans la couche interne (le spinelle). Ceux-ci ont été également observés par ULLER /6/, pour des échantillons d'acier inoxydable du type 18-10 oxydés à 600°C dans la vapeur d'eau.

Les figures 19, 20, 21 et 22 montrent ces phénomènes pour des échantillons oxydés pendant 24, 48, 92 et 144 heures respectivement.

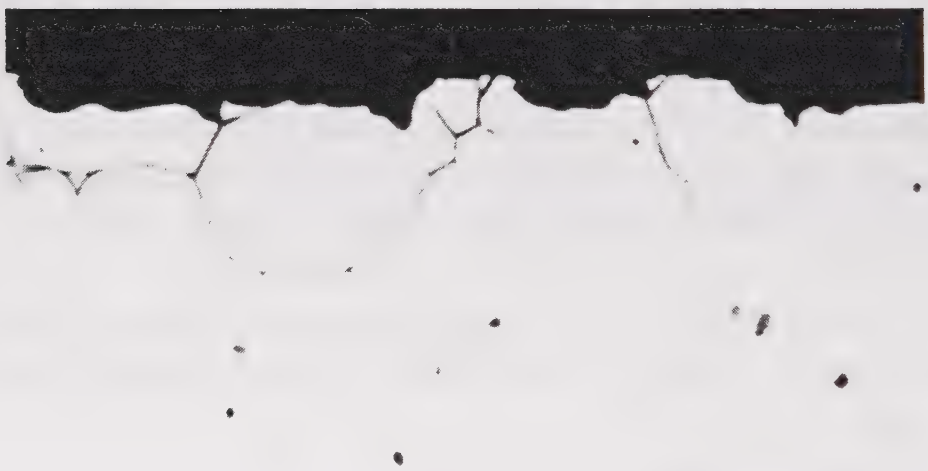
La révélation chimique, sur coupe, de ces échantillons (qui détruit en même temps la couche externe d'oxyde) montre que les pénétrations et les pincements se produisent à l'aplomb des joints de grains (fig. 19bis, 20bis, 21bis et 22bis).

L'observation micrographique en surface ne permet pas de mettre en évidence ce phénomène, bien que la présence de sillons dans la couche d'oxyde, apparemment disposés le long des joints de grains (fig. 23a et 23b) laisse supposer que l'oxydation a été plus lente à l'aplomb des joints de grains : on peut associer ces sillons



10 µm

Fig. 18a
Micrographie sur coupe (X 800)



10 µm

Fig. 18b
Révélation chimique sur coupe (X 800)

Fig. 18a et 18b
Acier inoxydable 17-13 oxydé pendant 144 heures
à 600°C dans la vapeur d'eau

Fig. 19

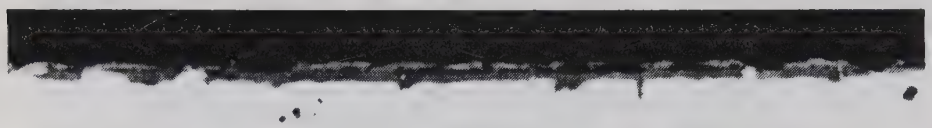


Fig. 20

Fig. 21

Fig. 22

Fig. 19, 20, 21, 22
Micrographies sur coupe (X 400)
Aciers inoxydables 17-13 oxydés pendant 24, 48, 92 et 144 heures
(de haut en bas) dans la vapeur d'eau à 600°C

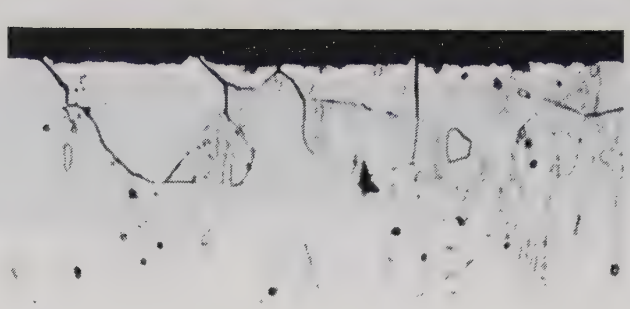


Fig. 19bis

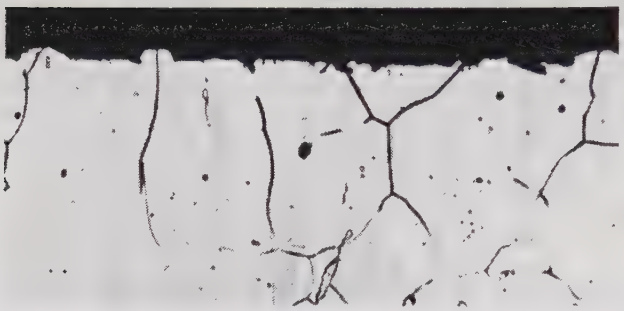


Fig. 20bis

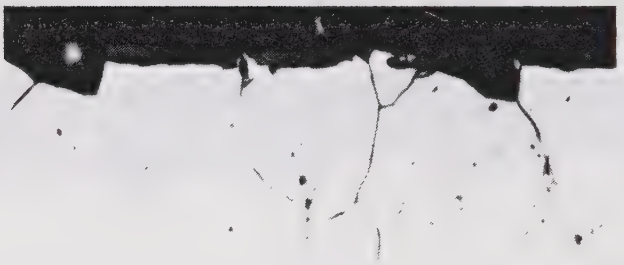


Fig. 21bis

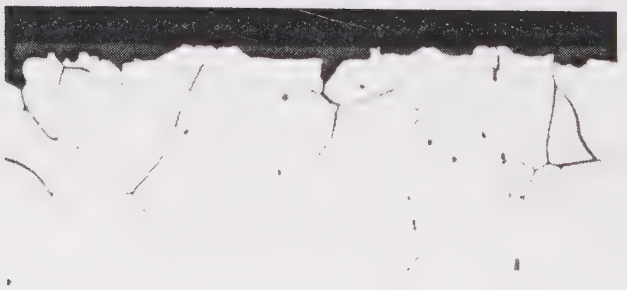


Fig. 22bis

Fig. 19bis, 20bis, 21bis et 22bis
Révélations chimiques sur coupe (X 400)
Aciers inoxydables 17-13 oxydés pendant 24, 48, 92 et 144 heures
dans la vapeur d'eau à 600°C

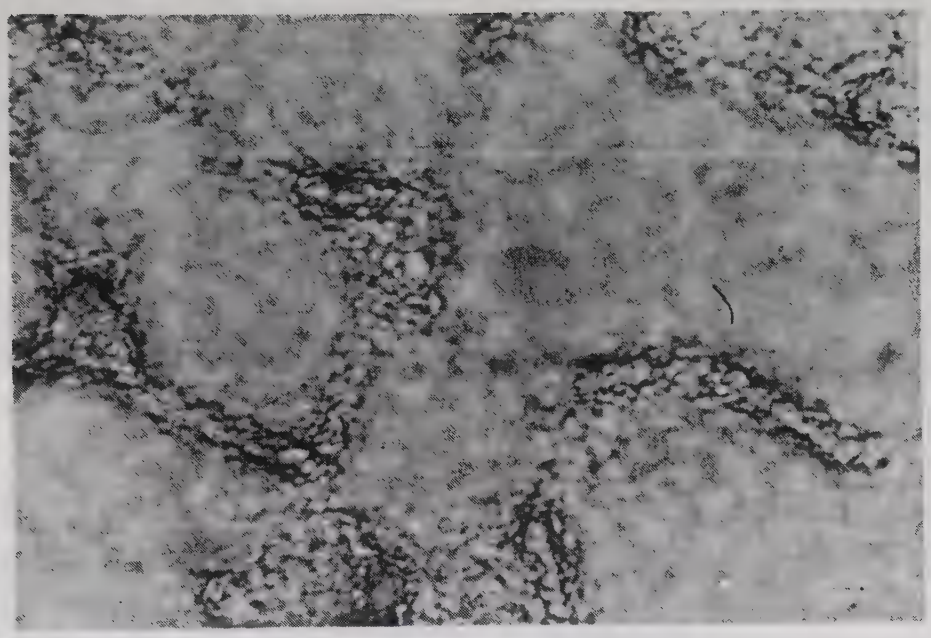


Fig. 23a
Relief minimum

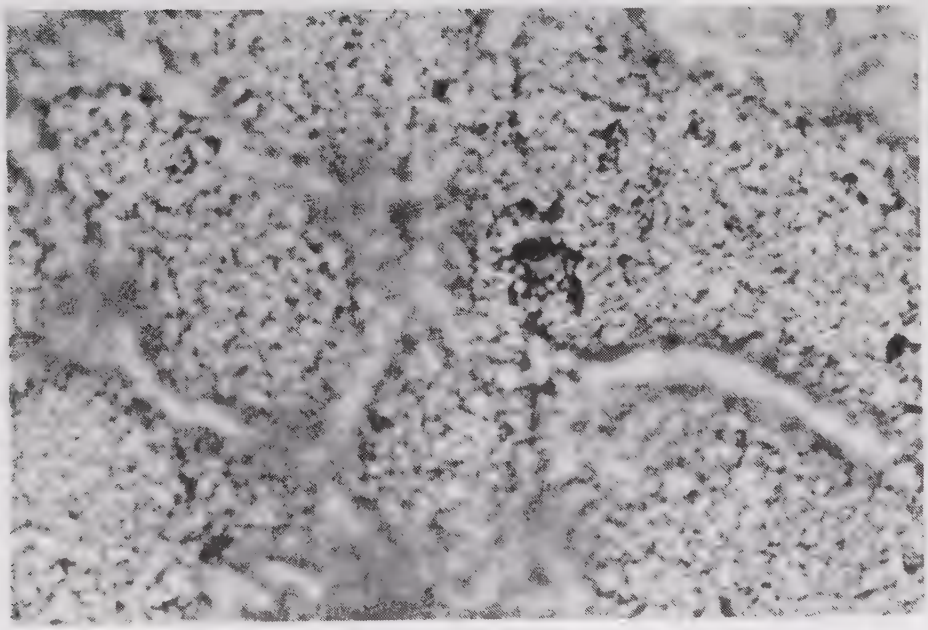


Fig. 23b
Relief maximum

Fig. 23a et 23b
Examen en surface (X 800)
Acier inoxydable 17-13 oxydé pendant 260 heures à 600°C
dans la vapeur d'eau

au phénomène de pincement , mais ils ne donnent aucune indication sur la présence de pénétrations de la couche interne.

De même l'observation en surface sur l'échantillon desquamé* ne permet pas de mettre clairement en évidence les phénomènes de pénétration et pincement , ceci en raison de la difficulté d'enlever tout l'oxyde formé sur le métal (fig. 24).

On peut donc dire que l'observation micrographique sur coupe est le meilleur moyen de révéler ces phénomènes.

Pour des durées d'essais de 260 heures et au-delà (fig. 25, 26, 27) on ne peut plus identifier clairement les pénétrations qu'on a observées précédemment ; le profil est beaucoup plus tourmenté.

La révélation chimique sur coupe de ces échantillons (fig. 25bis, 26bis et 27bis) montre que la couche interne se développe localement à partir des joints de grains où des pénétrations se produisent. Dans les zones où des pincements sont observés, la protection semble se conserver, même pour un essai de longue durée (1 000 h ; fig. 27 et 27bis).

---

* Les bains de desquamation utilisés sont le bain de Clark[1] pour enlever la couche externe et les bains de Ruther[2] A et B pour enlever la couche interne

(1) Bain de Clark : 20 g Sb_2O_3 + 50 g $SnCl_2$ + 1 000 ml HCl concentré (d = 1,19)

(2) Bain de Ruther A : 200 g NaOH + 30 g $KMnO_4$ + 1 000 ml H_2O

Bain de Ruther B : 200 g $(NH_4)_2 HC_6H_5O_7$ + 1 000 ml H_2O.

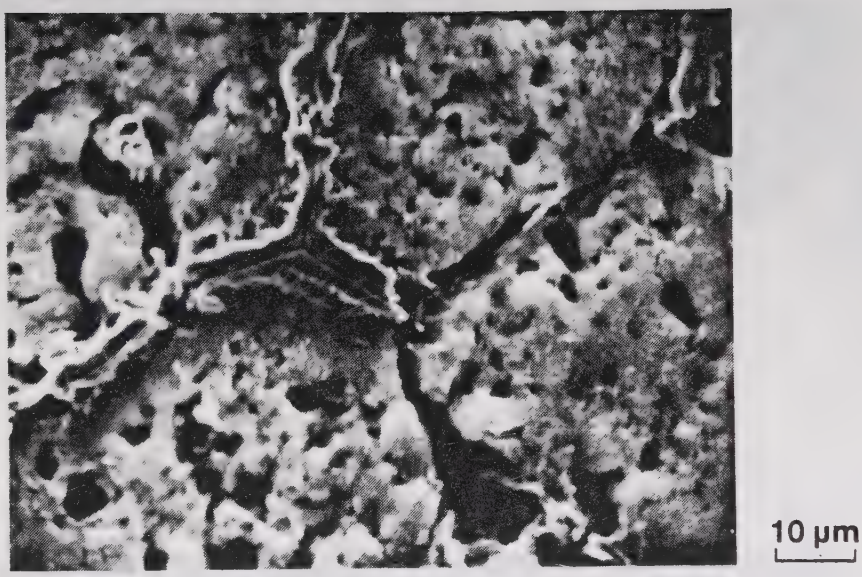


Fig. 24
Examen en surface (X 1 000)
Acier inoxydable 17-13 oxydé pendant 500 heures
dans la vapeur d'eau à 600°C
(surface après desquamation)

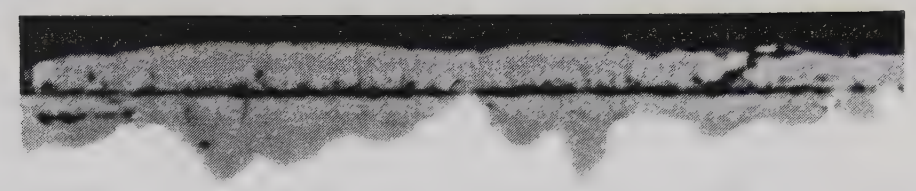


Fig. 25

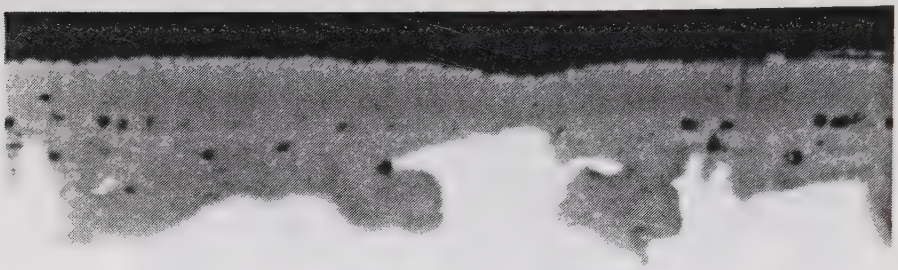


Fig. 26

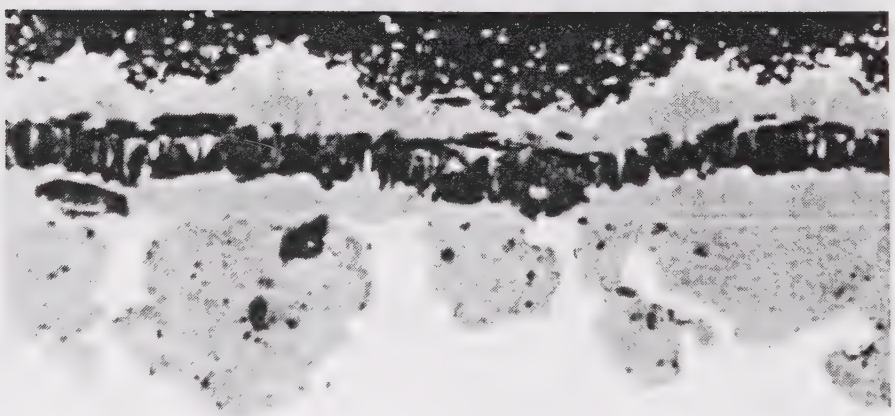


Fig. 27

Fig. 25, 26 et 27
Micrographies sur coupe (X 800)
Aciers inoxydables 17-13 oxydés pendant 260, 500 et 1 000 heures (de haut en bas) dans la vapeur d'eau à 600°C

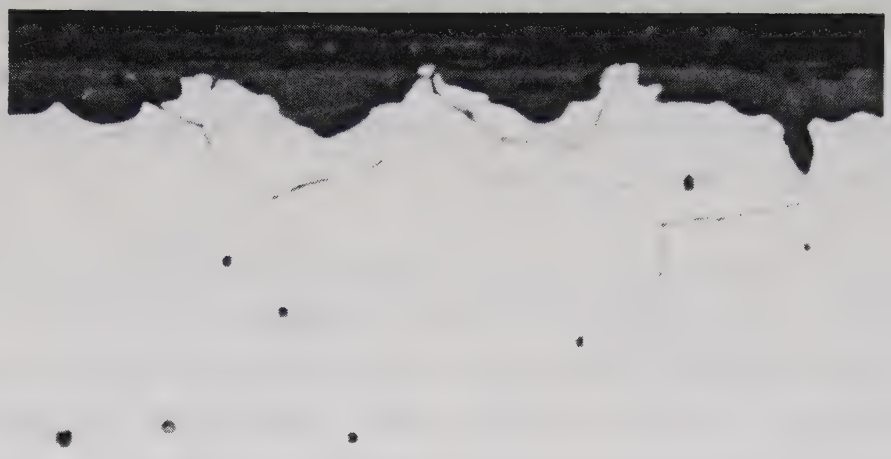


Fig. 25bis

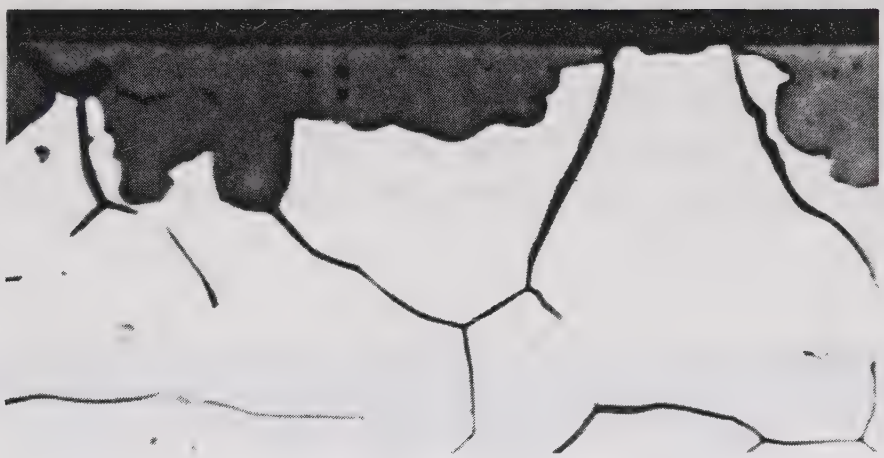


Fig. 26bis

Fig. 27bis

Fig. 25bis, 26bis et 27bis
Révélations chimiques sur coupe (X 800)
Aciers inoxydables 17-13 oxydés pendant 260, 500 et 1 000 heures
(de haut en bas) dans la vapeur d'eau à 600°C

On constate sur les coupes de tous les échantillons que l'interface spinelle-magnétite semble coïncider sensiblement avec la surface initiale du métal. Le spinelle occuperait donc le volume laissé par le métal au cours de l'oxydation.

La figure 28a illustre clairement cette constatation. Sur cette figure, on observe des pincements au-dessus desquels la magnétite ne s'est pas formée donc une protection totale du métal dans ces zones. Or la révélation chimique sur coupe (fig. 28b) montre que les points de départ des joints de grains sont situés à ces endroits ; on peut donc conclure que les points de départ de ces joints de grains sont situés sur la surface d'origine du métal.

L'apparition d'une troisième couche d'oxyde de couleur rouge a été observée pour une durée d'essai de 1 000 heures (fig. 27). Cette couche d'aspect granuleux, a été identifiée comme étant de l'hématite α-Fe_2O_3.

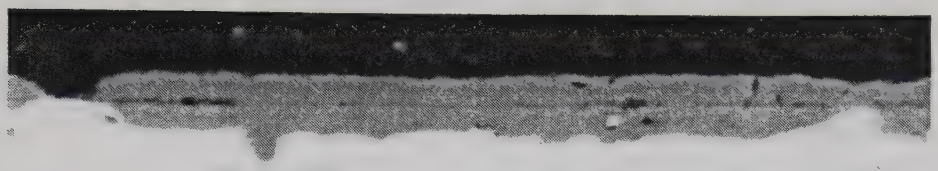
On observe également sur la figure 27 la présence d'un "fossé" au sein de la couche de magnétite. Ce "fossé" s'est vraisemblablement formé au cours du refroidissement, en raison de contraintes d'origine thermique (ou au moment de l'enrobage par "retrait" de la résine).

4.5.1.2 - Cinétique d'oxydation

Comme il est montré sur la figure 29 (courbe B), l'acier inoxydable 17-13 présente une cinétique d'oxydation sensiblement parabolique avec une valeur de la constante parabolique :

$$K_p = 0{,}33 \cdot 10^{-2}\ mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$$

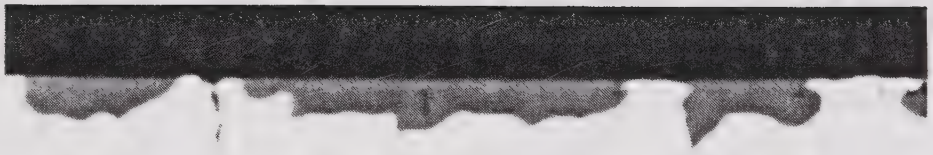
Sur la même figure 29, la courbe A illustre à titre de comparaison la cinétique d'oxydation obtenue pour un essai continu /6/ sur l'acier



10 µm

(x 800)

Fig. 28a
Micrographie sur coupe



10 µm

Fig. 28b
Révélation chimique sur coupe (X 800)

Fig. 28a et 28b
Acier inoxydable 17-13 oxydé pendant 144 heures
dans la vapeur d'eau à 600°C

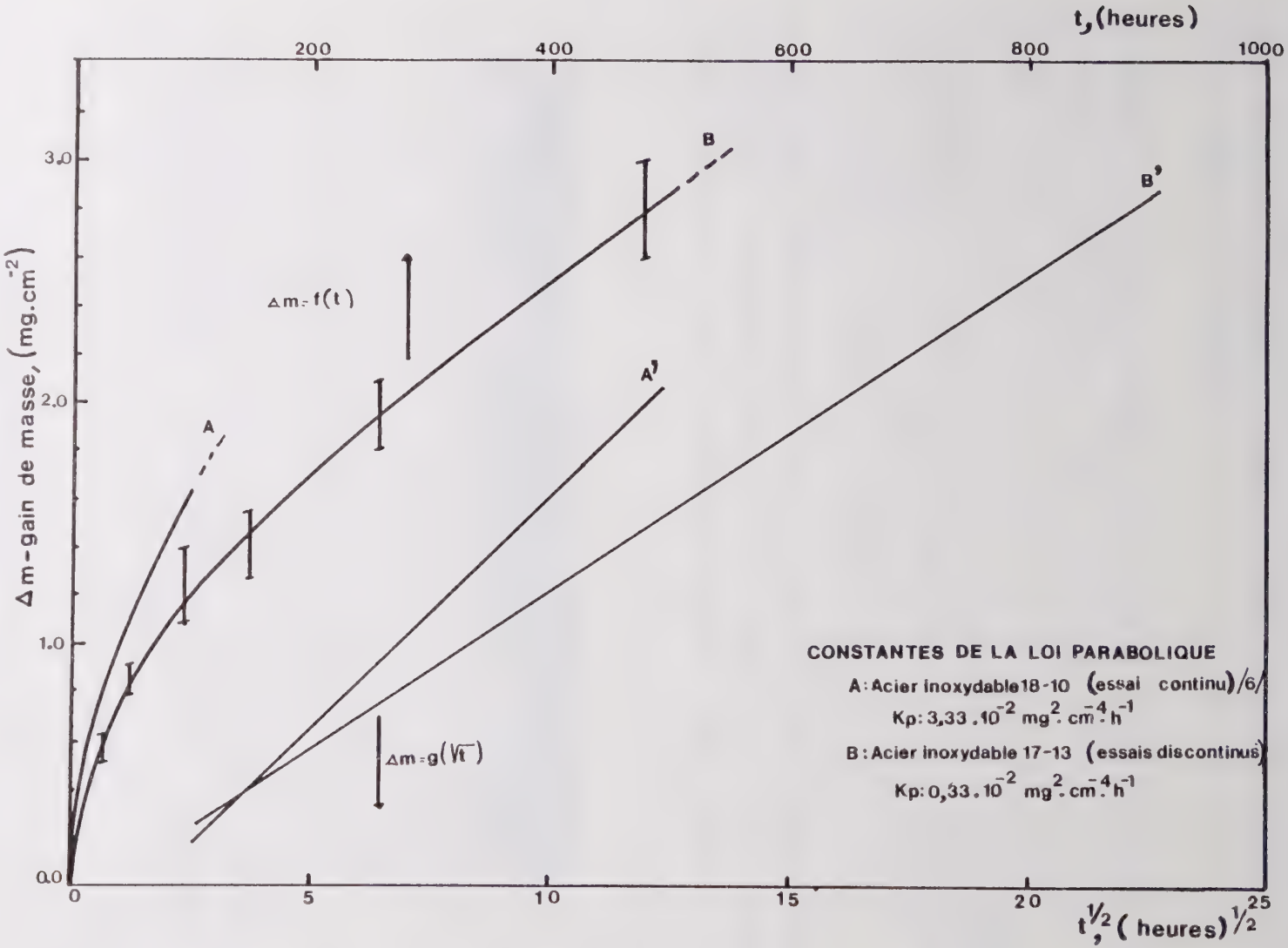


Fig. 29
Comparaison des cinétiques d'oxydation de l'acier inoxydable 17-13 (essais discontinus) et de l'acier inoxydable 18-10 (essais continus) dans la vapeur d'eau à 600°C
Courbes $\Delta m = f(t)$ et $\Delta m = g(\sqrt{t})$

inoxydable du type 18-10. La valeur K_p obtenue pour cet essai est $3,33 \cdot 10^{-2}$ $mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$. Cette valeur est dix fois supérieure à celle obtenue pour des essais discontinus sur l'acier inoxydable 17-13.

Comme pour l'acier inoxydable 18-10, la droite $\Delta m = g(\sqrt{t})$ de l'acier inoxydable 17-13 ne passe pas par l'origine.

Pour des durées d'essai dépassant 260 heures, on observe sur quelques échantillons des phénomènes d'écaillage, parfois assez importants, qui empêchent de suivre la cinétique d'oxydation par enregistrement du gain de masse. Mais on peut étudier cette cinétique d'oxydation en utilisant d'autres paramètres que le gain de masse ; nous avons donc décidé de la suivre en mesurant la croissance des couches d'oxyde.

Même sur des échantillons qui sont l'objet d'écaillage, on peut toujours trouver une zone qui ne présente pas ce phénomène. A l'aide d'examens micrographiques sur coupe de l'ensemble des échantillons on peut facilement mesurer l'épaisseur des oxydes formés pendant l'oxydation. Les épaisseurs obtenues seront des épaisseurs moyennes mesurées le long de la surface recouverte de couches d'oxydes. Pour la couche d'oxyde externe, ces mesures peuvent être réalisées aisément. Par contre pour la couche d'oxyde interne, qui présente de nombreux pincements et pénétrations pour les essais de courtes durées et des irrégularités pour les essais de longues durées, les mesures deviennent de plus en plus difficiles. Malgré des écarts importants entre les valeurs extrêmes, les valeurs moyennes obtenues pour chaque durée d'essai restent centrées autour d'une valeur représentative des épaisseurs mesurées. Nous présentons sur la figure 30, les cinétiques d'oxydation exprimées sous forme d'épaisseur de couche d'oxydes en fonction du temps.

Les courbes 1, 2 et 3 de la figure 30, représentent les épaisseurs des couches de magnétite, de spinelle ainsi que l'épaisseur totale en fonction du temps. Il est à noter que, pour les essais de 1 000 heures, l'épaisseur totale comprend les épaisseurs du spinelle, de la magnétite ainsi que de l'hématite α-Fe_2O_3 qui forme la troisième couche d'oxyde observée dans ces essais.

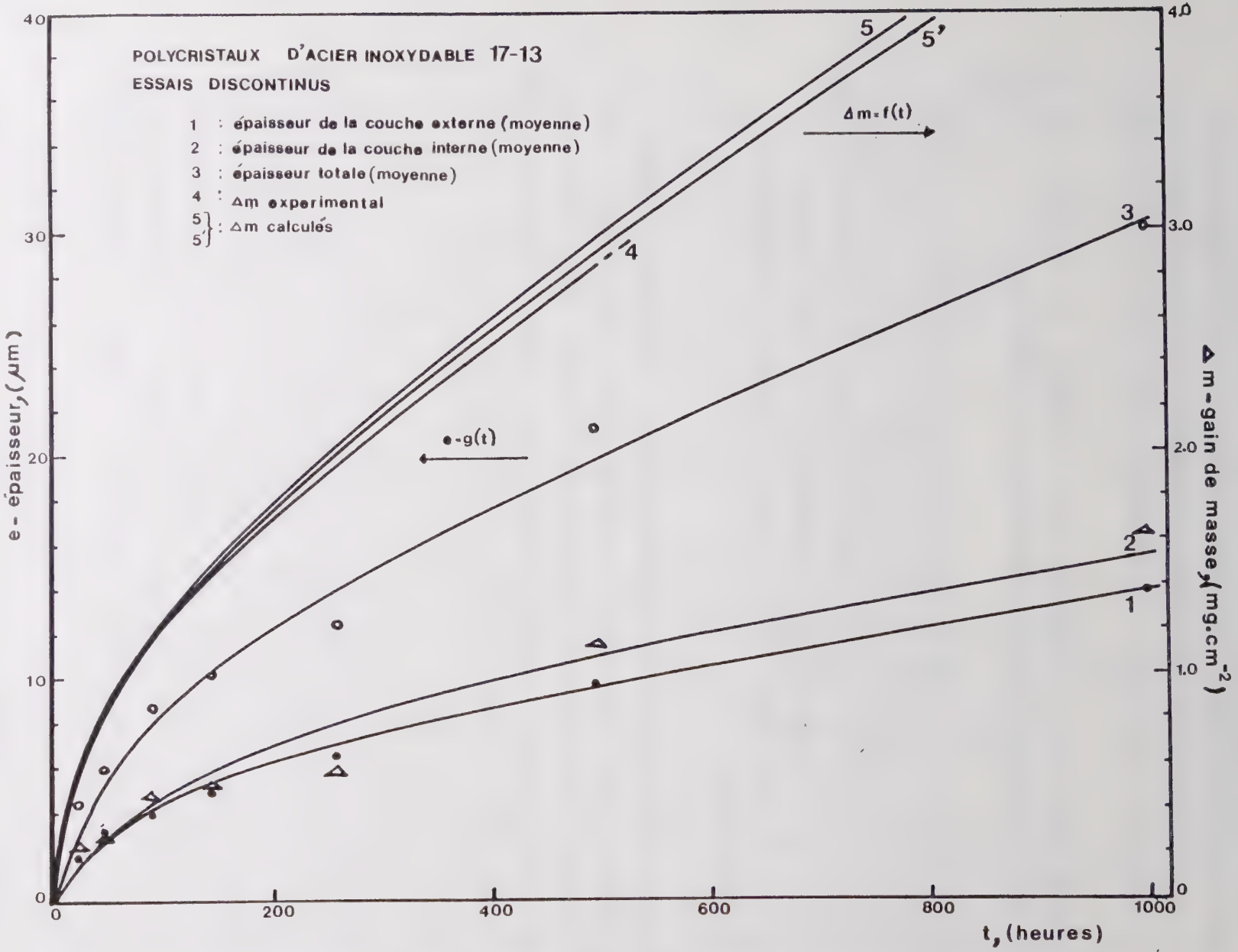


Fig. 30
Cinétique d'oxydation d'un acier inoxydable 17-13 dans la vapeur d'eau à 600°C
Courbes $\Delta m = f(t)$ et $e = g(t)$

Afin de comparer les résultats sur la cinétique d'oxydation obtenus à partir de la croissance des couches d'oxydes à ceux obtenus à partir du gain de masse, nous avons transformé les épaisseurs en Δm grâce à la relation :

$$\Delta m = \frac{e \cdot M_X \cdot \rho_{AX}}{M_{AX}}$$

où : Δm = gain de masse par unité de surface
e = épaisseur de la couche d'oxyde
ρ_{AX} = masse volumique de l'oxyde AX
M_{AX} = masse molaire de l'oxyde AX
M_X = masse de composant anionique par mole d'oxyde

Nous avons utilisé la valeur $\rho = 5,2\ g.cm^{-3}$ pour calculer le Δm de la magnétite Fe_3O_4. L'analyse à la sonde électronique du spinelle montre que sa formule est $(Fe, Cr, Ni)_3O_4$ avec 40 % Fe, 22 % Cr et 10 % Ni en poids comme valeurs moyennes. Faute de données bibliographiques sur la valeur de la masse volumique de ce type de spinelle, nous avons utilisé la valeur ρ de la magnétite pour calculer le Δm du spinelle.

Dans ces calculs, nous n'avons pas tenu compte de la présence de l'oxyde α- Fe_2O_3 , la forme et la disposition de cette couche ne permettant pas de déterminer séparément les épaisseurs de façon correcte. Cette couche n'apparaît d'ailleurs que pour l'essai de 1 000 heures ; nous l'avons considérée dans le calcul comme partie intégrante de la couche de magnétite.

Nous avons également calculé le Δm du spinelle en utilisant la valeur $\rho = 4,97\ g.cm^{-3}$ qui correspond à une formule de spinelle $FeCr_2O_4$.

Les courbes 5 et 5' représentent les variations du gain de masse calculées à partir des courbes 1 et 2 de la figure 30 en utilisant pour les spinelles les valeurs $\rho = 5,2\ g.cm^{-3}$ et $\rho = 4,97\ g.cm^{-3}$ respectivement.

La courbe 4 de la même figure 30 représente la variation du gain de masse obtenue dans les essais discontinus.

On constate sur cette figure que les valeurs de Δm calculées sont très légèrement supérieures à celles obtenues dans les essais discontinus. Ces différences peuvent être attribuées aux imprécisions sur les différentes valeurs utilisées (masse volumique et masse molaire du spinelle), ainsi qu'aux erreurs systématiques dues à la méthode de mesure utilisée.

Ces écarts peuvent également être attribués au détachement de la couche externe de la couche interne qui provoque la formation de microfissures, ainsi qu'à la présence de micropores au sein de la pellicule.

Les courbes 1, 2 et 3 de la figure 31 représentent les variations d'épaisseur des couches d'oxydes en fonction de $\sqrt{t}$ et les courbes 4 et 5 l'évolution de Δm en fonction de $\sqrt{t}$ pour les valeurs respectivement expérimentales et calculées.

4.5.2 - Essais continus

Le but de ces essais est de comparer les cinétiques déterminées au cours d'essais continus à celles que l'on obtient avec une méthode discontinue, méthode qui sera utilisée pour l'étude sur bicristaux.

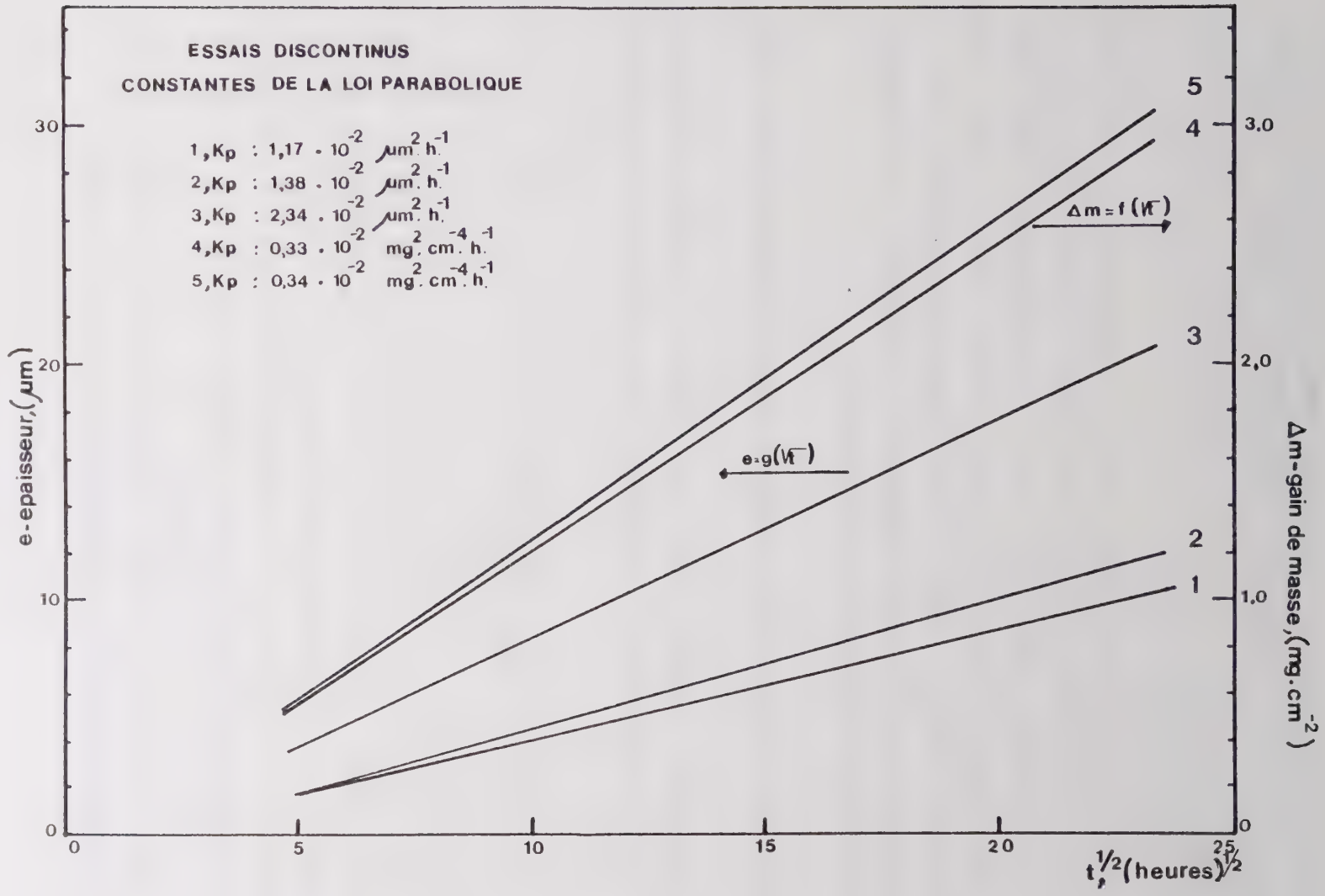


Fig. 31
Cinétique d'oxydation d'un acier inoxydable 17-13 dans la vapeur d'eau à 600°C
Courbes $\Delta m = f(\sqrt{t})$ et $e = g(\sqrt{t})$

La figure 32 présente les résultats de ces essais continus. Les courbes A et B sont relatives à des aciers inoxydables 17-13 oxydés à 600°C dans la vapeur d'eau, tandis que la courbe C a été obtenue par ULLER /6/ avec un acier inoxydable 18-10 dans le même milieu.

La reproductibilité des essais peut être considérée comme excellente, du moins en ce qui concerne les valeurs de la constante parabolique : à la précision des mesures près, elles sont sensiblement identiques. Les valeurs de K_p obtenues sont $0{,}335 \cdot 10^{-2}$ $mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$ pour l'échantillon A et $0{,}375 \cdot 10^{-2}$ $mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$ pour l'échantillon B. Si on compare ces valeurs à celles relatives à l'acier 18-10, on constate qu'elles sont environ 10 fois inférieures.

On confirme donc le résultat obtenu au cours des essais discontinus.

On constate par ailleurs un bon accord entre les valeurs des constantes K_p déterminées par les deux méthodes : discontinue et continue.

4.6 - *Discussion des résultats*

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction de ce chapitre, le but des essais sur des polycristaux d'acier inoxydable austénitique 17-13 (dont le choix a également été expliqué dans l'introduction) est d'observer si les pincements et les pénétrations constatés par ULLER /6/ sur des aciers inoxydables 18-10 oxydés dans la vapeur d'eau à 600°C peuvent se produire sur ce type d'acier inoxydable.

Les examens micrographiques sur coupe de cet acier révèlent que le phénomène se produit dès les premières 24 heures (fig. 19).

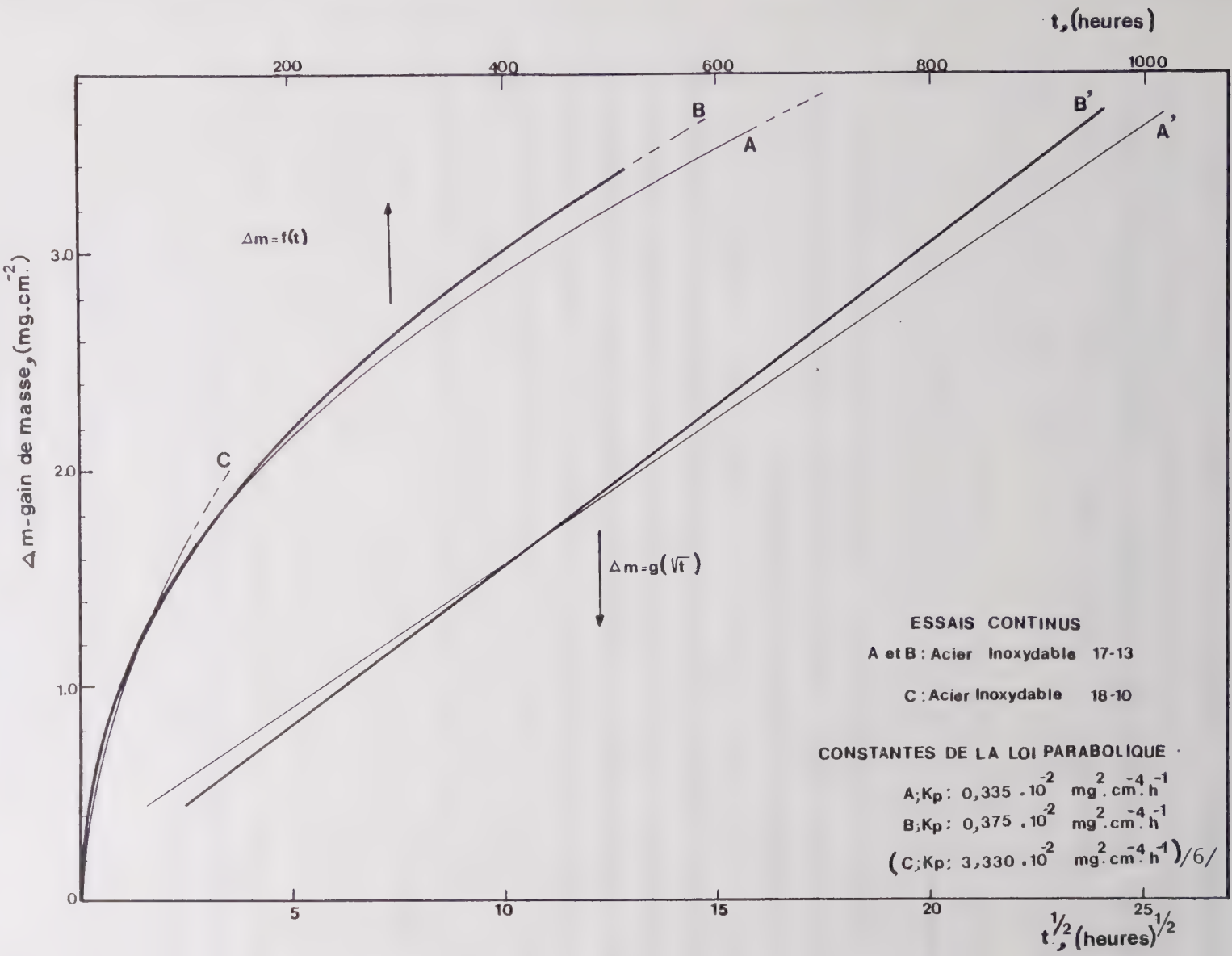


Fig. 32
Comparaison des cinétiques d'oxydation des aciers inoxydables 17-13 et 18-10 (essais continus) dans la vapeur d'eau à 600°C)
Courbes $\Delta m = f(t)$ et $\Delta m = g(\sqrt{t})$

Les essais de longues durées ont été entrepris avec les deux intentions suivantes :

- examiner si le phénomène de pincement s'inverse au cours du temps, par suite par exemple de l'appauvrissement en chrome de la zone "protégée",

- établir la courbe cinétique d'oxydation de ce type d'acier afin de la comparer à celle obtenue pour l'acier inoxydable 18-10.

Les examens micrographiques sur coupe des échantillons oxydés pendant de longues durées (500 et 1 000 heures, fig. 26 et 27) montrent que les pincements semblent se conserver.

La révélation chimique sur coupe montre que pénétrations et pincements se produisent à l'aplomb des joints de grains. On peut donc supposer que le phénomène est lié étroitement aux paramètres caractéristiques des joints de grains, tel que : désorientations et énergies des joints, coefficients de diffusion aux joints de grains, etc... ; nous essaierons de préciser cette notion en utilisant des bicristaux d'acier inoxydable de même composition (voir plus loin au chapitre 6, sur les bicristaux).

Quant à la constatation que l'interface spinelle-magnétite semble toujours coïncider sensiblement avec la surface initiale du métal, elle a également été faite par de nombreux chercheurs travaillant sur différents échantillons oxydés à haute température (/2/, /5/, /6/, /36/, /38/, /39-42/).

Une étude* sur un acier inoxydable 18-10 marqué d'un dépôt d'or et

---

* Etude effectuée au Commissariat à l'Energie Atomique dans le Service de la Corrosion, d'Electrochimie et de Chimie des Fluides, L.M. Vincent, 1977.

oxydé à 600°C pendant 720 heures sous la pression de 200 bars, a montré que les parcelles d'or se trouvent, après oxydation, situées sensiblement à l'interface qui sépare les deux couches constituant la pellicule d'oxyde, ce qui laisse supposer qu'au cours de l'oxydation, la couche externe croît par la diffusion du cation vers l'extérieur et la couche interne par la diffusion d'oxygène vers l'intérieur.

Le rapport moyen des épaisseurs des couches de magnétite et de spinelle est de l'ordre de 0,90.

En ce qui concerne la valeur de la constante K_p de la loi parabolique, on constate un bon accord entre les résultats des essais continus et discontinus : pour l'acier inoxydable 17-13, les valeurs obtenues dans les deux types d'essais sont comparables* et 10 fois inférieures à celle du 18-10 : de ce point de vue, on peut donc considérer que l'acier inoxydable 17-13 présente une meilleure résistance à l'oxydation par la vapeur d'eau à 600°C que l'acier inoxydable 18-10. Mais, on a remarqué (fig. 33) que les droites $\Delta m = g(\sqrt{t})$ ne passent pas par l'origine ; de plus on constate que la valeur de Δm_o dans l'équation $\Delta m = \Delta m_o + \sqrt{K_p . t}$ est négative pour les essais discontinus et positive pour les essais continus.

Ces différentes valeurs de Δm_o pour deux types d'essais différents et pour le même acier peuvent être expliquées par un phénomène déjà observé par ULLER /6/ : l'influence de l'oxygène sur la cinétique d'oxydation.

En effet, pour l'acier inoxydable 18-10 dans la vapeur d'eau à 600°C, ULLER /6/ a observé que l'accroissement de la teneur en oxygène se traduit par un décalage des paraboles le long de l'axe des ordonnées vers les faibles valeurs.

---

* Essais discontinus : $K_p = 0{,}33 \cdot 10^{-2}\ mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$

Essais continus A : $K_p = 0{,}335 \cdot 10^{-2} mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$

B : $K_p = 0{,}375 \cdot 10^{-2} mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$

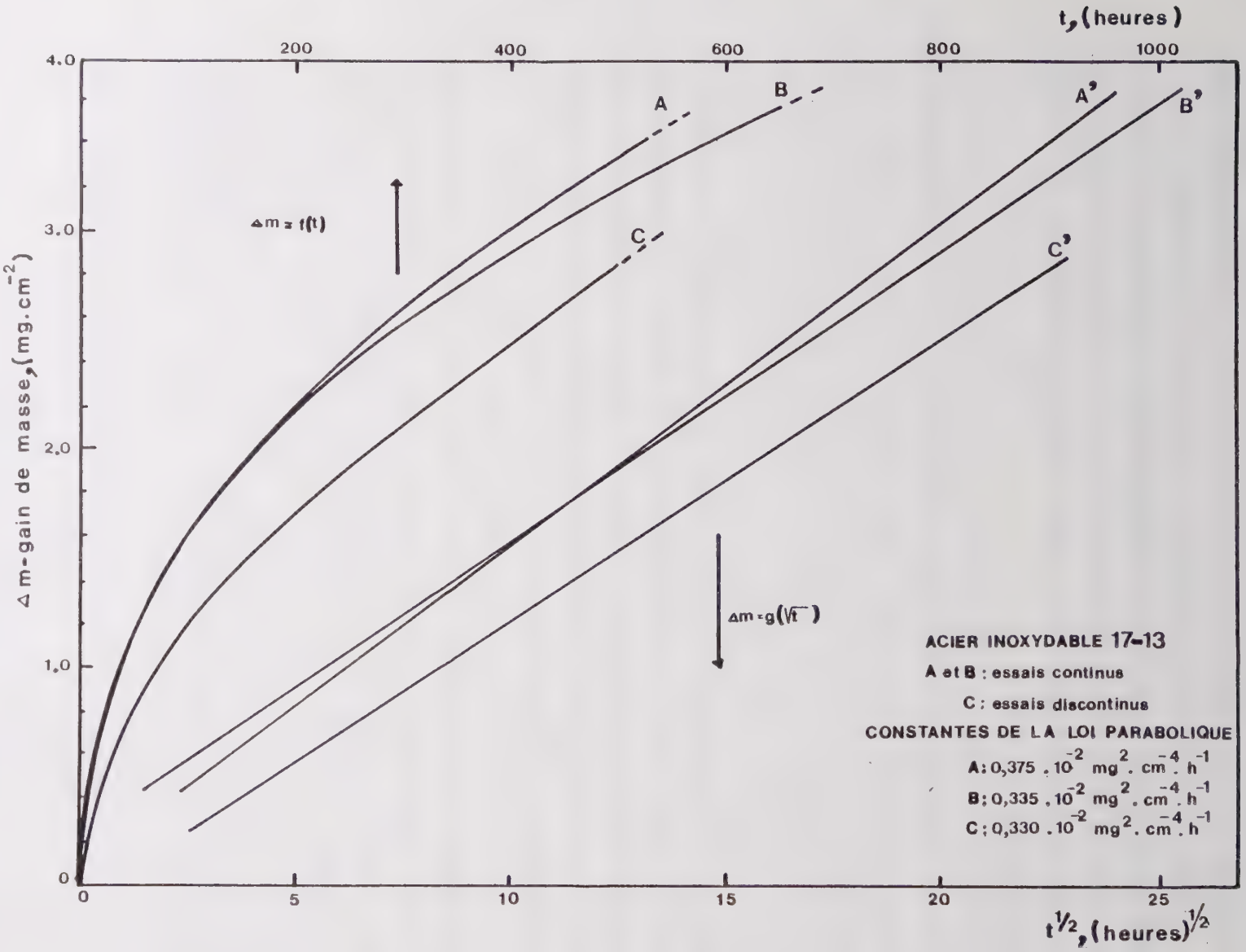


Fig. 33
Cinétique d'oxydation d'un acier inoxydable 17-13 dans la vapeur d'eau à 600°C
(essais continus et discontinus)
Courbes $\Delta m = f(t)$ et $\Delta m = g(\sqrt{t})$

Or, l'appareil d'essais discontinus que nous avons utilisé ne permet pas, par sa conception, de maintenir et de contrôler une teneur en oxygène aussi faible que celle qui peut être atteinte dans l'appareil continu (< 0,001 ppm).

CINQUIÈME CHAPITRE

5. *ETUDE DE L'OXYDATION DE BICRISTAUX D'ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE A 17 % DE CHROME ET 13 % DE NICKEL DANS LA VAPEUR D'EAU A 600°C*

5.1 - *Introduction*

Les études effectuées sur des polycristaux d'acier inoxydable 17-13 évoquées au chapitre précédent, révèlent en particulier la présence de phénomènes de pincement et de pénétration au niveau de l'interface alliage-oxyde.

La révélation chimique sur coupe montre que dans tous les cas, ces particularités se produisent à l'aplomb des joints de grains. On peut donc penser qu'elles sont étroitement liées aux paramètres caractéristiques des joints de grains.

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est d'avancer dans la compréhension de ces phénomènes en utilisant des bicristaux de même composition et de désorientations variables.

Ce travail consiste à oxyder des bicristaux d'acier inoxydable austénitique de différentes désorientations connues dans la vapeur d'eau à 600°C : nous allons tenter de mettre en évidence une éventuelle relation entre l'importance des pénétrations et des pincements et la désorientation des joints de grains. Nous suivrons l'évolution de ces phénomènes au cours du temps.

Pour ces essais, nous disposons de bicristaux de flexion symétriques d'acier inoxydable du type 17-13 de désorientations connues, préparés au Département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

5.2 - Préparation d'éprouvettes bicristallines

5.2.1 - Matériau utilisé

Les bicristaux sont élaborés à partir d'un acier inoxydable austénitique à 17 % de chrome et 13 % de nickel, dont la composition est donnée dans le tableau II :

Fe	Cr	Ni	C	Si	P
Complément	16,8	12,6	0,0022	< 0,115	0,0014

TABLEAU II
Pourcentages en poids des différents éléments dans l'alliage utilisé

5.2.2 - Préparation des bicristaux orientés

Les bicristaux d'acier inoxydable du type 17-13 ont été élaborés suivant la méthode maintenant classique, de fusion et solidification contrôlées décrite par B. CHALMERS, il y a plus d'un quart de siècle.

La technique que nous avons utilisée est celle mise au point par GOUX /85/ pour l'aluminium et étendue à plusieurs autres métaux et alliages par de nombreux chercheurs du Département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (/136/, /137/). Elle consiste à solidifier, dans une direction et à une vitesse déterminées, un échantillon métallique préalablement fondu dans une nacelle horizontale.

L'orientation cristallographique est imposée par un germe convenablement disposé à une extrémité de la nacelle : la solidification commence au contact de ce germe.

Le germe bicristallin orienté est préparé à partir d'un monocristal que l'on découpe électrolytiquement, de manière à disposer de deux branches monocristallines solidaires d'un tronc commun. On désoriente ces deux branches, l'une par rapport à l'autre. Cette opération est contrôlée optiquement et la désorientation ainsi obtenue est vérifiée à l'aide des rayons X (diagramme de Laüe en retour) selon une méthode décrite par BOOS /9/. La précision obtenue est de 30'.

Pour la fabrication des bicristaux,le fond des nacelles comporte une ride en relief de section triangulaire. Le sillon ainsi créé dans l'échantillon a l'avantage de fixer le joint dans la position pour laquelle son aire est minimale.

Un tube chauffant porte l'ensemble de l'échantillon à une température légèrement inférieure au point de fusion du métal. Un anneau mobile à l'intérieur du tube fournit le complément nécessaire à la fusion de la partie la plus chaude de l'échantillon. Le mouvement de translation de l'anneau permet alors de déplacer l'interface solide-liquide du germe jusqu'à l'autre extrémité.

Pour la fabrication des bicristaux d'acier inoxydable austénitique, la vitesse de déplacement du front de solidification doit être inférieure à 3 mm par heure. L'échantillon est maintenu sous une pression réduite ($\simeq 2{,}00.10^4$ Pa) d'argon à 10 % d'hydrogène.

Après refroidissement complet, l'échantillon est extrait du four et séparé du germe par découpage à la scie électrolytique.

Les bicristaux obtenus ont 150 à 200 mm de longueur sur 20 mm de largeur et 9 à 11 mm d'épaisseur (fig. 34). On élimine le tiers solidifié en dernier lieu ("la queue"), car sa structure est généralement moins bonne (et le taux d'impuretés trop élevé).

5.2.3 - *Description des bicristaux*

Les bicristaux dont nous disposons se présentent sous la forme de plaquettes dont les dimensions sont indiquées sur la figure 34.

Ce sont des bicristaux de flexions symétriques d'axe commun <001> ; les angles de désorientation sont de 8, 15, 28, 30, 37, 40, 50, 53 et 67°. Rappelons que les valeurs de 28, 37, 53 et 67° correspondent respectivement aux joints de macle {014} , {013} ,{012} et {023} dans la structure cubique à faces centrées.

5.2.4 - *Préparation des échantillons*

Elle consiste à découper électrolytiquement les échantillons dans la plaquette bicristalline et à préparer l'état de surface initial .

Les plaquettes bicristallines sont découpées, à l'aide d'une scie électrolytique de laboratoire, en plusieurs tronçons d'une épaisseur d'environ un millimètre dont la position est repérée avec soin. Les échantillons ainsi obtenus ont 1 mm d'épaisseur, 20 mm de longueur et 9 à 11 mm de largeur (fig. 35).

Pour pouvoir suspendre commodément ces échantillons,nous les avons percés électrolytiquement d'un trou de 2 mm de diamètre à une extrémité (fig. 35).

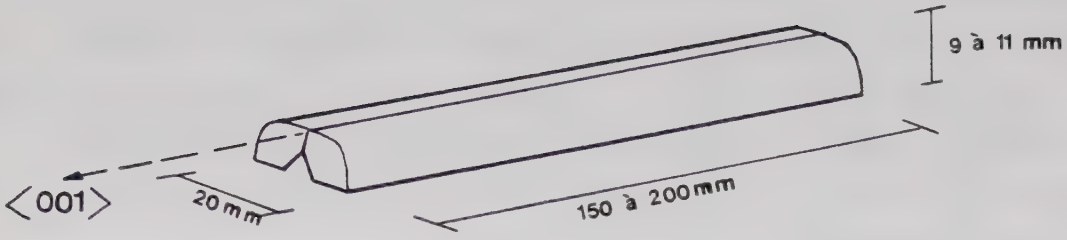


Fig. 34
Bicristal de flexion symétrique
d'axe commun <001> parallèle à la génératrice
de la plaquette

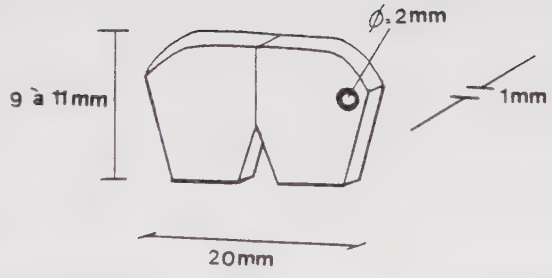


Fig. 35
Echantillon de bicristal

Pour que les résultats soient comparables à ceux obtenus avec des polycristaux, nous avons choisi un état de surface semblable, c'est-à-dire celui fourni par un polissage électrolytique dans un bain acétoperchlorique*.

Après polissage, les échantillons sont lavés abondamment à l'eau de ville, à l'eau déminéralisée puis à l'alcool. Ils sont ensuite dégraissés dans un mélange alcool - acétone sous ultra-sons. Les échantillons sont finalement rincés à l'alcool et séchés à l'air froid. Ils sont gardés dans un dessicateur, prêts à l'emploi.

La diffraction de rayons X montre que le métal ainsi traité ne présente aucune trace d'écrouissage superficiel : on n'observe pas d'astérisme sur les diagrammes de LAÜE.

5.3 - *Conditions expérimentales*

Toutes les expériences d'oxydation sur des bicristaux seront effectuées selon la méthode discontinue. Comme pour les essais sur polycristaux, nous avons choisi la vapeur d'eau comme seul milieu oxydant, à une seule température de travail (600°C) et à la pression atmosphérique.

Pour ces essais, nous avons adopté des durées d'essais échelonnées de 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures.

Afin de s'assurer que les conditions d'essais pour chaque durée d'oxydation sont comparables, on place tous les échantillons de différentes désorientations, ensemble dans le tube-laboratoire.

Toutes les conditions décrites au paragraphe 4.4.1, chapitre 4 pour les essais discontinus sont identiques dans ces expériences.

La méthode expérimentale a été résumée au chapitre 3, paragraphe 3.1.2.

---

* 600 ml CH_3COOH + 240 ml $HClO_4$ (60 %) à température <10°C. La densité de courant est de 500 $mA.cm^{-2}$, la cathode est en acier inoxydable.

A l'aide d'un microscope optique et d'un microscope électronique à balayage muni d'un système d'analyse X dispersive en énergie (EDAX), nous avons procédé à des observations sur coupes, des oxydes formés sur les échantillons.

On présentera dans la suite de ce chapitre des analyses semi-quantitatives : les pourcentages indiqués sont obtenus par mesure de la surface des pics d'énergie relatifs aux différents éléments dosés. Ils sont voisins des pourcentages pondéraux des éléments détectés par cette méthode d'analyse. L'oxygène n'étant pas pris en considération, la valeur 100 pour un élément dans une couche d'oxydes correspond à la teneur de cet élément dans l'oxyde pur. On peut calculer le pourcentage pondéral réel, moyennant une hypothèse sur la stoechiométrie des oxydes.

5.4 - *Résultats expérimentaux*

Comme pour les polycristaux (chapitre 4), les examens micrographiques sur coupes de tous les échantillons de bicristaux oxydés dans la vapeur d'eau à 600°C montrent que la pellicule formée est constituée principalement de deux oxydes de couleurs grises légèrement différentes.

Les analyses X dispersives en énergie (EDAX) effectuées au microscope électronique à balayage sur coupes des échantillons de bicristaux (fig.36) nous ont permis de connaître la composition élémentaire de chaque couche (fig. 37) :

- la couche interne est riche en fer, chrome et nickel ; les concentrations en chrome et en nickel sont supérieures à celles qu'on observe dans le métal. Excepté à l'interface métal-oxyde, la concentration en chrome dans l'oxyde intérieur est en général légèrement supérieure à la concentration en nickel.

Ce résultat d'analyse joint à celui de l'analyse radiocristallographique permet de conclure que cette couche est formée d'un spinelle du type $(Fe, Cr, Ni)_3O_4$.

(X 1 400)

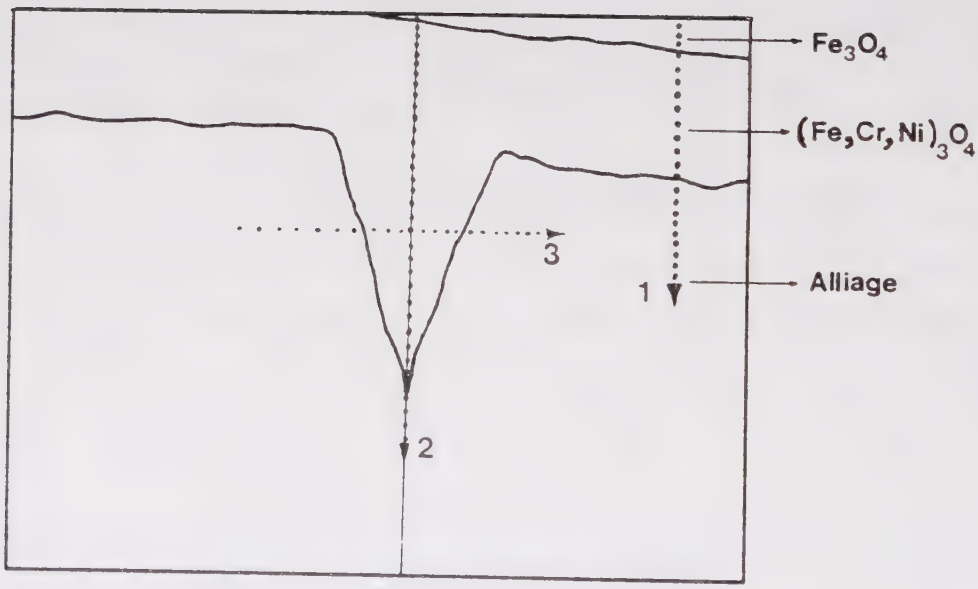


Fig. 36
Micrographie électronique sur coupe d'un échantillon présentant une pénétration à l'aplomb du joint de grains (Bicristal de 8° de désorientation, oxydé pendant 337 heures)

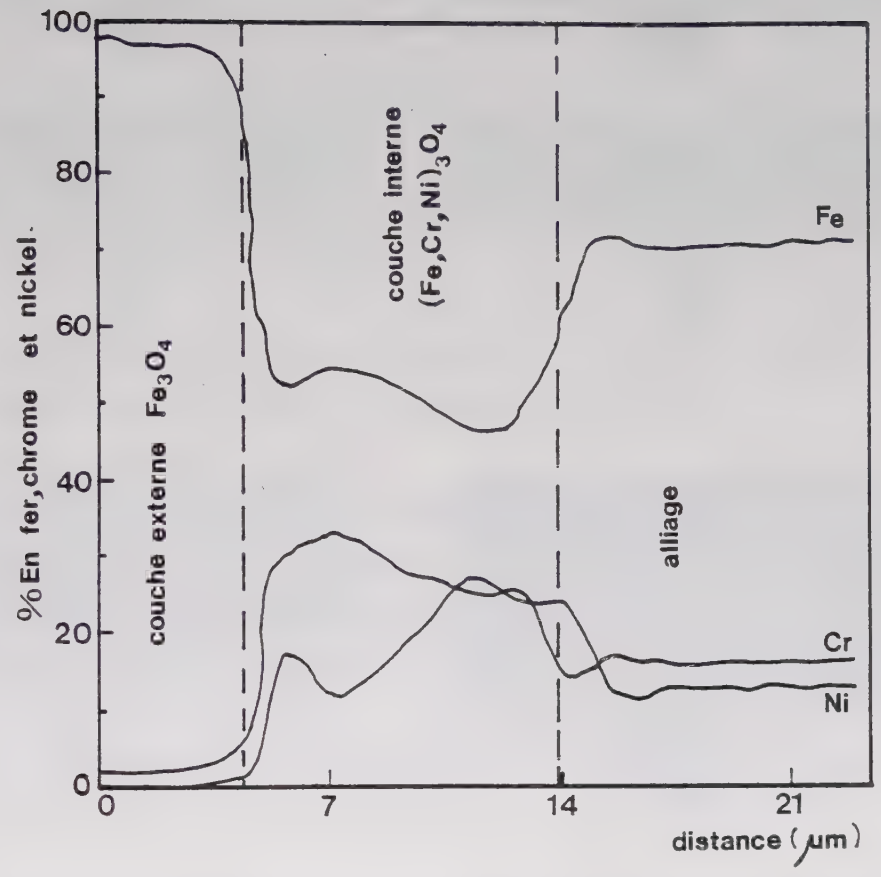


Fig. 37
Etude par analyse X dispersive en énergie
de la répartition des éléments dans la pellicule et dans l'alliage
(parcours 1 de la figure 36)

- Dans la couche externe, seul le fer est détecté avec quelques infimes impuretés en chrome et nickel ; il s'agit donc de la magnétite Fe_3O_4.

Nous avons présenté quelques micrographies qui n'ont pas de couche de magnétite (fig. 38 à 46, signalées par un astérique), ceci est dû au phénomène d'écaillage lors du refroidissement des échantillons.

5.4.1 - *Influence de la désorientation des joints de grains sur la morphologie et la cinétique de l'oxydation*

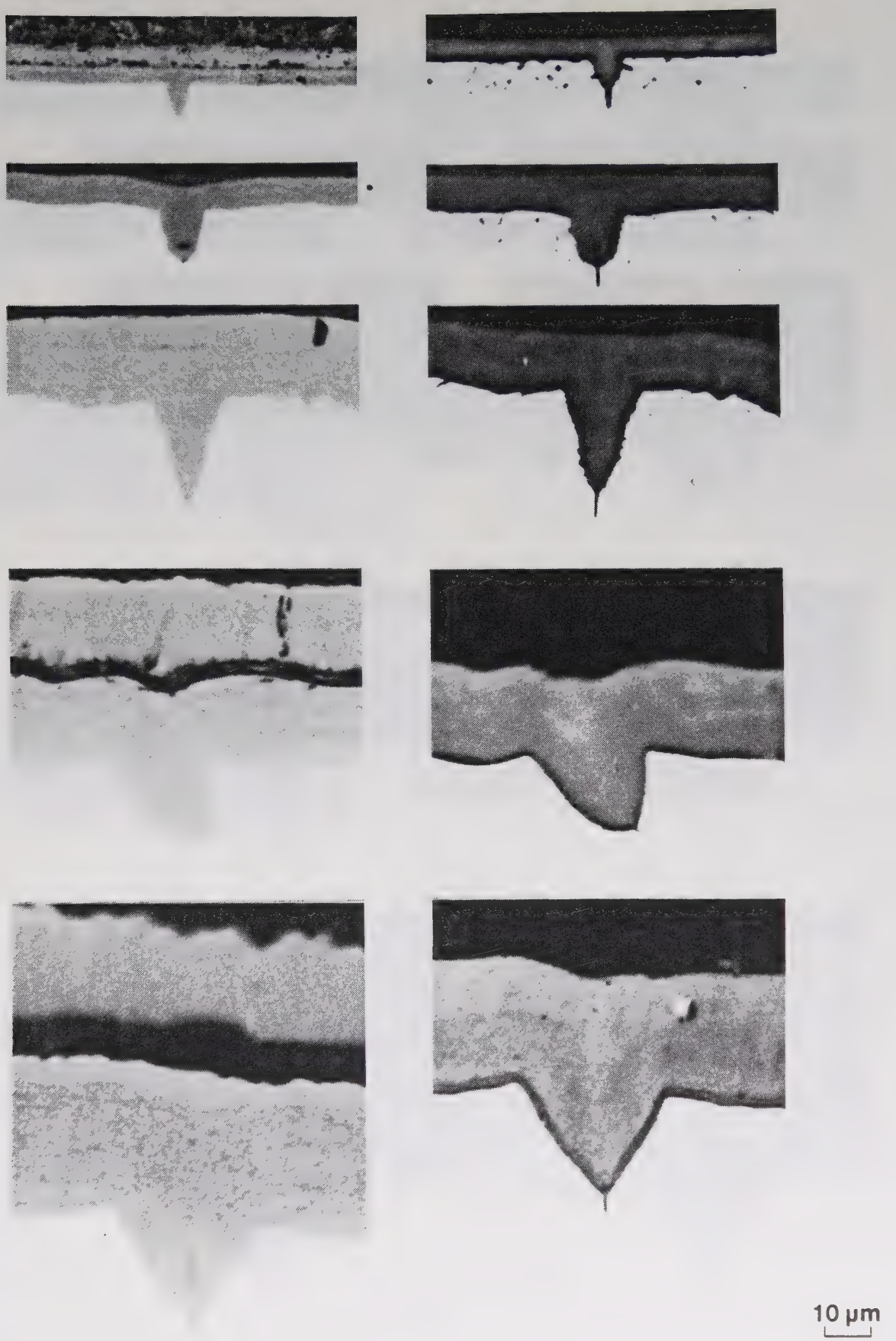
Les figures 38 à 46 sont des micrographies optiques sur coupe de bicristaux d'acier inoxydable 17-13 oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures dans la vapeur d'eau à 600°C relatives aux angles de désorientation de 8, 15, 28, 30, 37, 40, 50, 53 et 67° respectivement.

On constate sur ces figures que les pénétrations et pincements déjà observés sur des polycristaux (chapitre 4) se produisent dès les premières 48 heures sur bicristaux.

On voit de plus que les pénétrations concernent surtout les bicristaux de petites et grandes désorientations (fig. 38, 39, 45 et 46) ; par contre pour les angles de désorientations intermédiaires, on observe en général la présence de pincements.

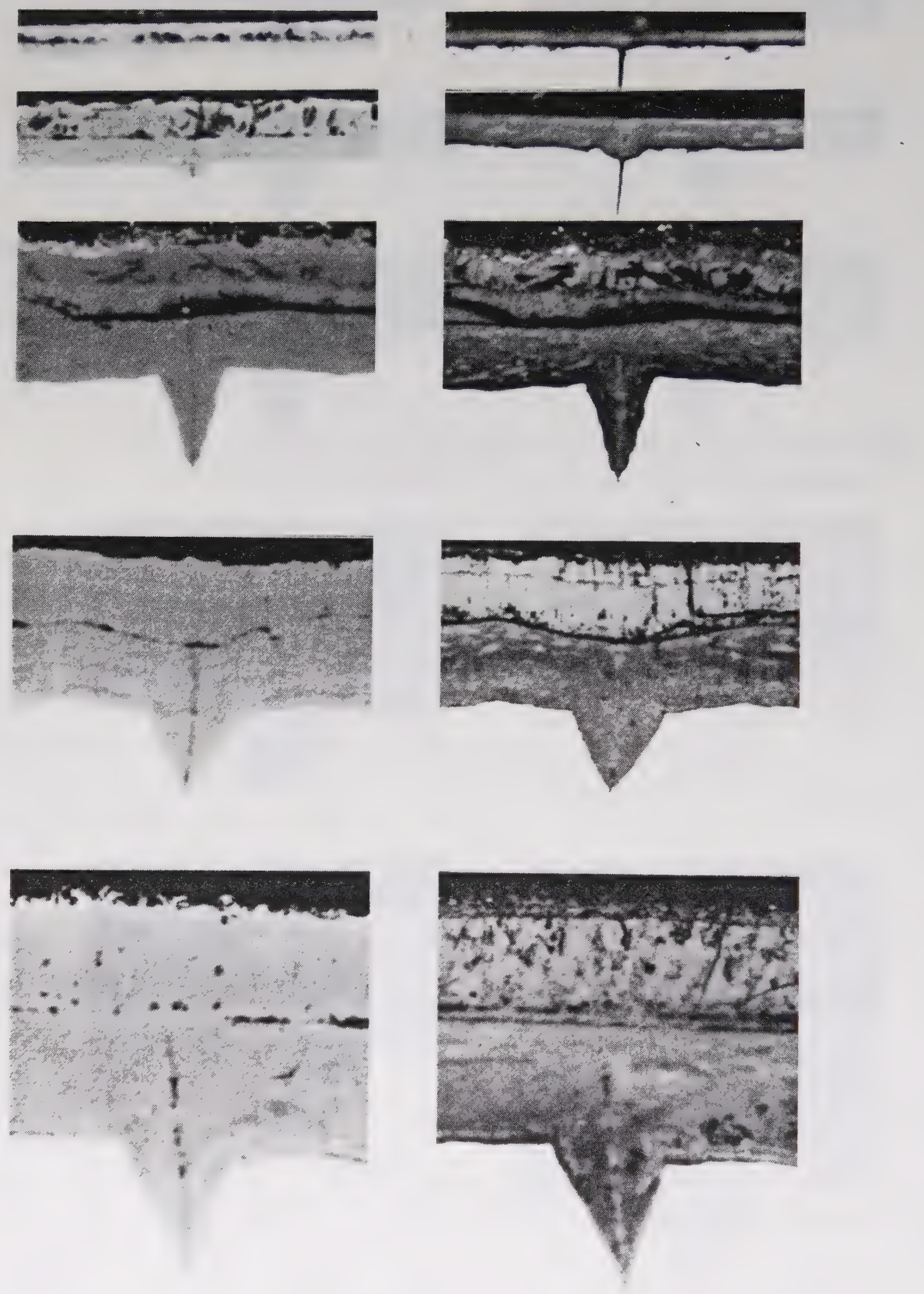
La révélation chimique sur coupe (fig. 38 à 46, photographies série B) montre que ces pénétrations et pincements de produisent bien à l'aplomb du joint de grains. Ces observations confirment donc l'hypothèse d'une étroite corrélation entre pénétrations ou pincements et présence de joints de grains.

Pour les oxydations de courtes durées (48 heures) il est parfois difficile de déceler la présence d'une pénétration ou d'un pincement sur les micrographies sur coupes polies mécaniquement. Nous avons ainsi été amenés à présenter quelques micrographies signalées par deux astérisques (fig. 40, 41, 42 et 44) qui ne comportent pas la zone du joint de grains révélée ultérieurement par l'attaque (série B).



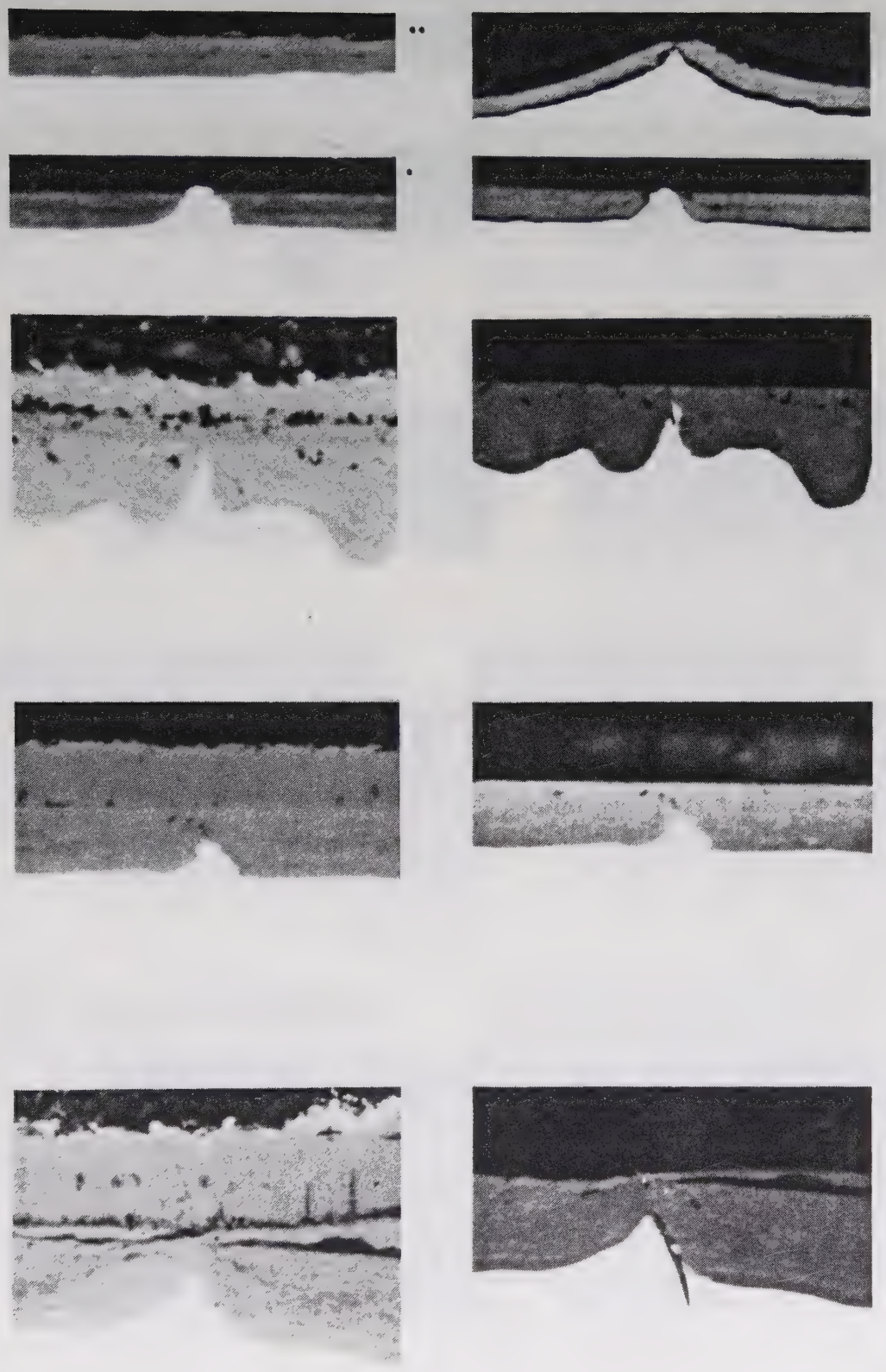
A B

Fig. 38
Micrographies sur coupe (X 800)
Bicristaux d'acier inoxydable 17-13 désorientés de 8°,
oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures (de haut en bas).
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique



A B

Fig. 39
Micrographies sur coupe (X 800)
Bicristaux d'acier inoxydable 17-13 désorientés de 15°,
oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures (de haut en bas).
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique



A B

Fig. 40
Micrographies sur coupe (X 800)
Bicristaux d'acier inoxydable 17-13 désorientés de 28°,
oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures (de haut en bas).
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique

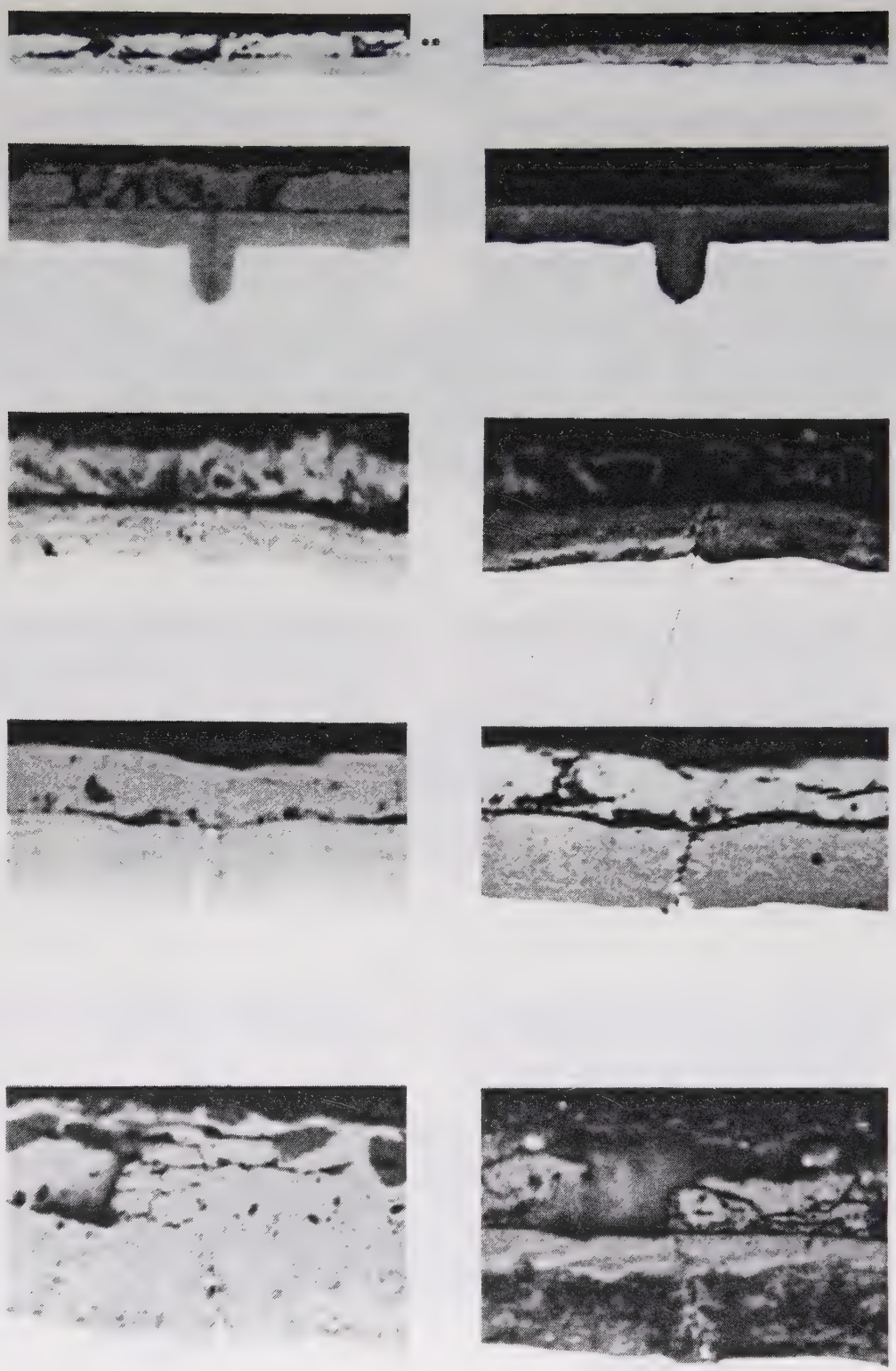
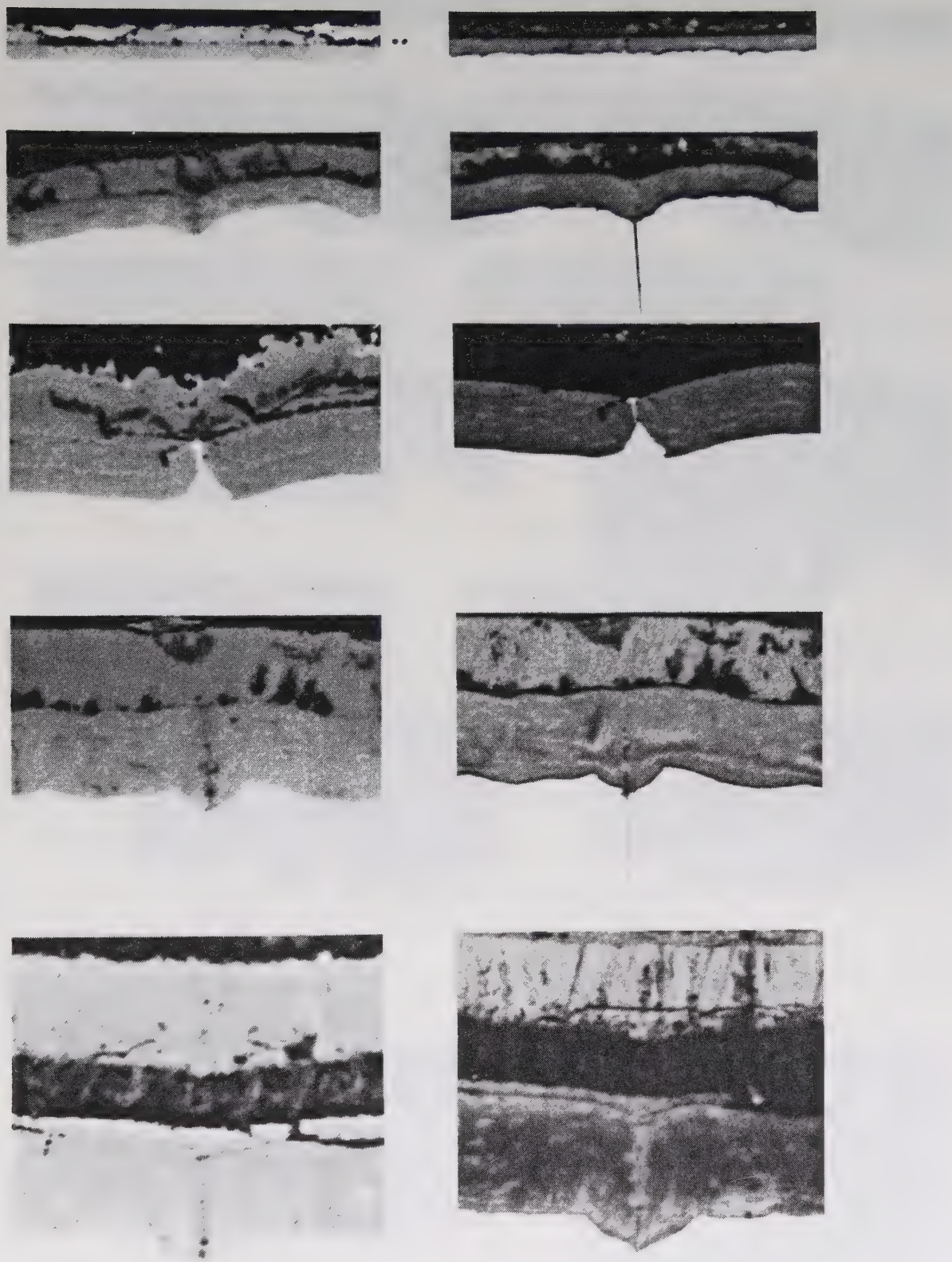
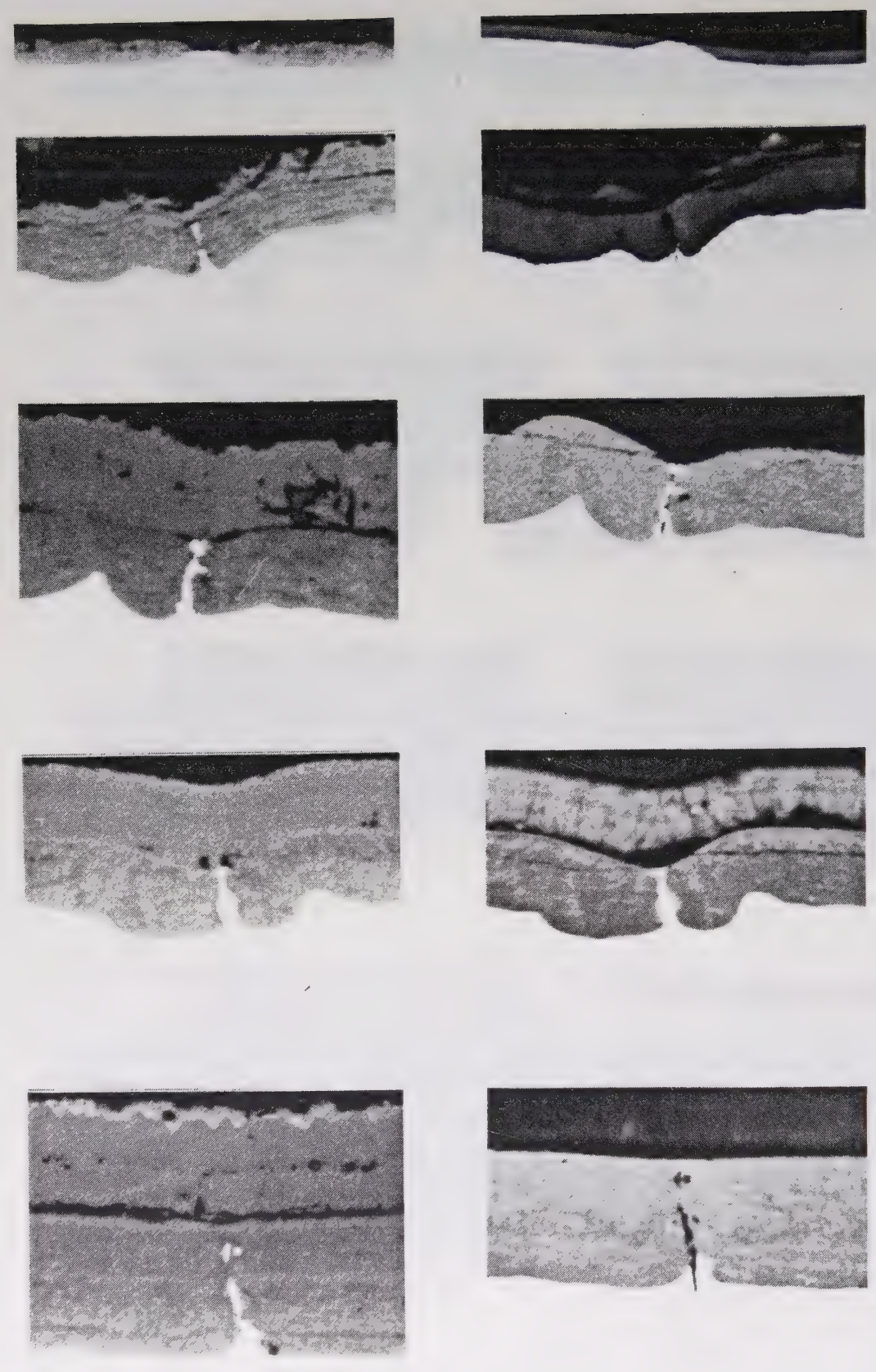


Fig. 41
Micrographies sur coupe (X 800)
Bicristaux d'acier inoxydable 17-13 désorientés de 30°
oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures (de haut en bas)
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique



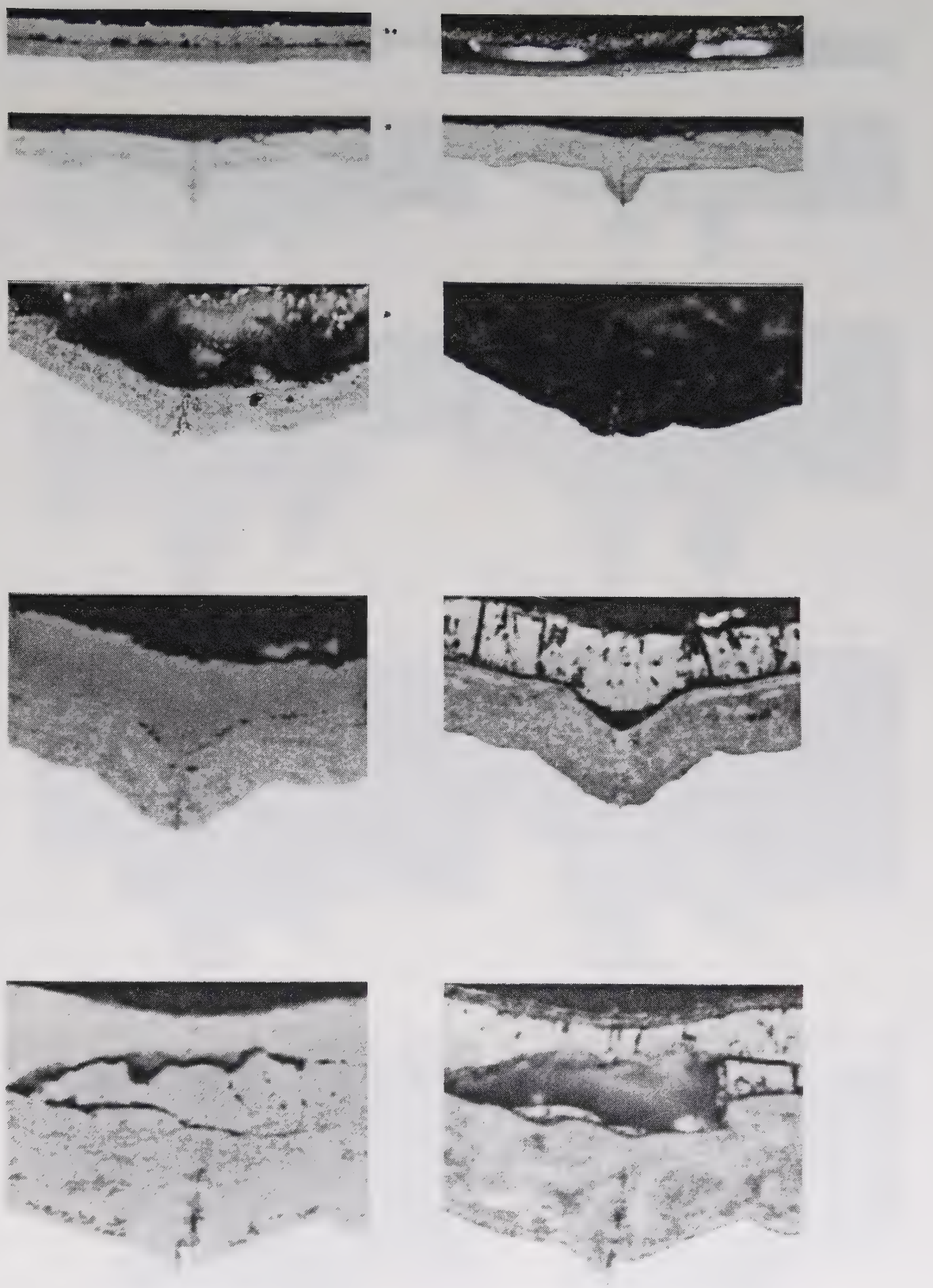
A B

Fig. 42
Micrographies sur coupe (X 800)
Bicristaux d'acier inoxydable 17-13 désorientés de 37°,
oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures (de haut en bas).
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique



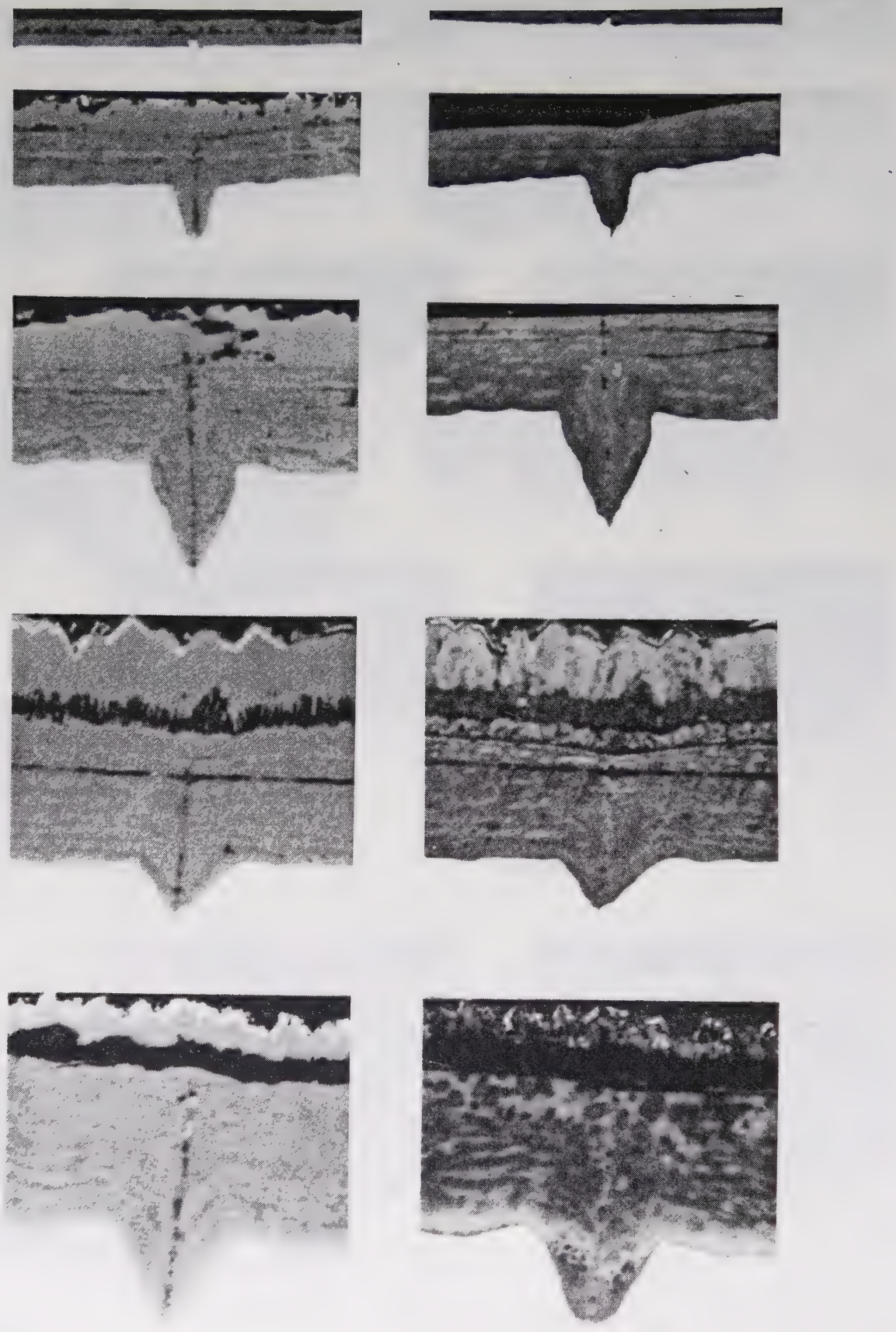
A B

Fig. 43
Micrographies sur coupe (X 800)
Bicristaux d'acier inoxydable 17-13 désorientés de 40°,
oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures (de haut en bas).
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique



A B

Fig. 44
Micrographies sur coupe (X 800)
Bicristaux d'acier inoxydable 17-13 désorientés de 50°,
oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures (de haut en bas)
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique



A B

Fig.45
Micrographies sur coupe (X 800)
Bicristaux d'acier inoxydable 17-13 désorientés de 53°,
oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures (de haut en bas).
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique

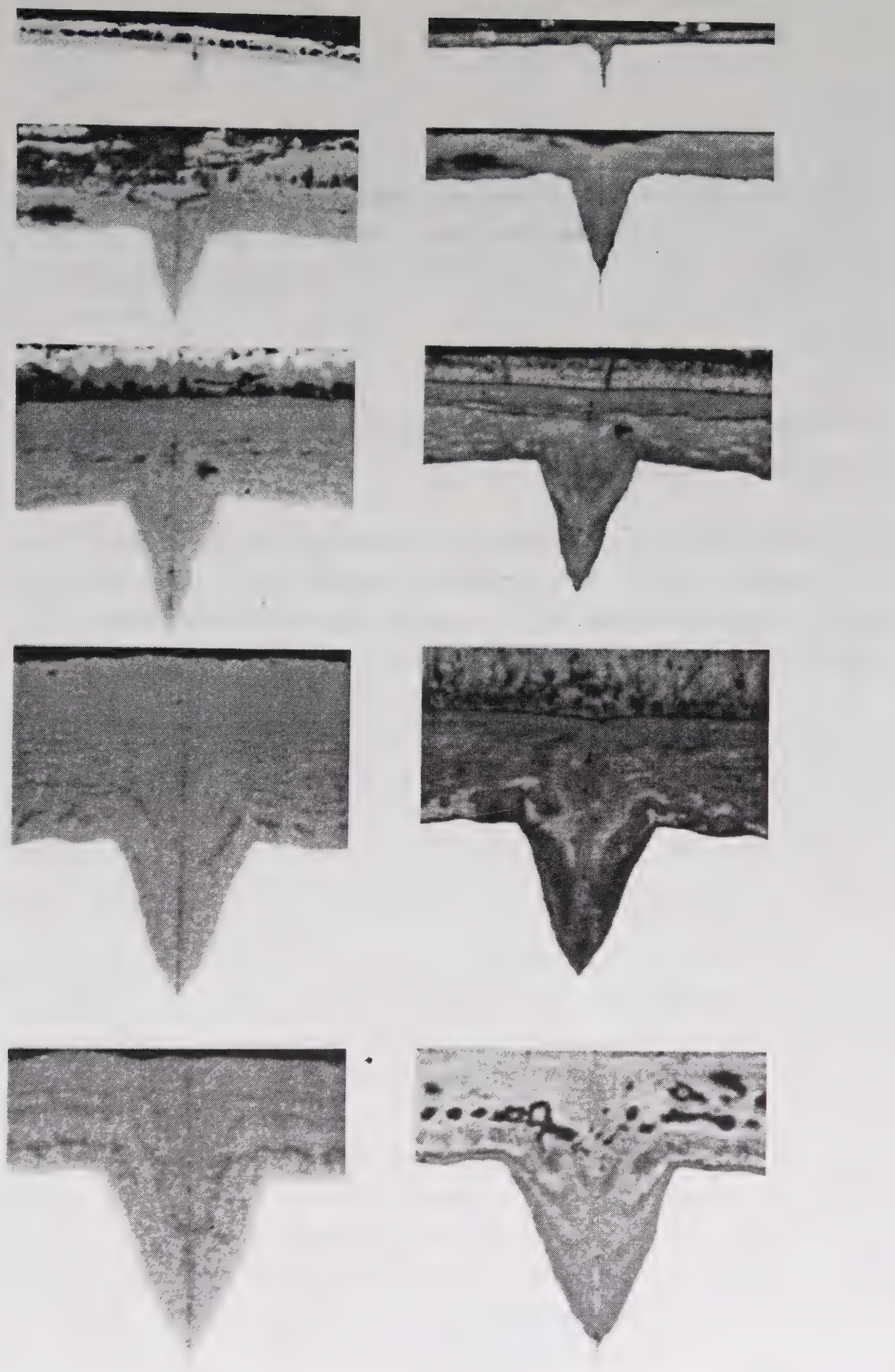


Fig. 46
Micrographies sur coupe (X 800)
Bicristaux d'acier inoxydable 17-13 désorientés de 67°,
oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures (de haut en bas).
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique

A partir des observations micrographiques sur coupes des échantillons de différentes désorientations oxydés pendant 48, 164, 337, 500 et 1 000 heures, on peut tracer des courbes qui représentent la relation entre la profondeur de pénétration et l'angle de désorientation (fig. 47a, b, c, d, e).

Les courbes sont sensiblement symétriques par rapport à une verticale d'abscisse 35° environ.

Les valeurs positives ou négatives représentées sur ces courbes sont mesurées à partir de l'interface oxyde-alliage ; les pénétrations ont des valeurs positives et les valeurs négatives correspondent aux pincements à l'aplomb de joints de grains.

On observe que les fortes valeurs positives correspondent aux angles de désorientation de 8, 15, 53 et 67° pour toutes les durées d'oxydation : il s'agit de pénétrations ; pour les angles de désorientations intermédiaires (28, 30, 37, 40 et 50°) on observe surtout des valeurs négatives donc des phénomènes de pincement à l'aplomb de joints de grains

On constate également dans cette zone intermédiaire une dispersion assez importante des résultats. Une explication possible est que le joint (fig. 38 à 46, série B) n'est pas toujours parfaitement plan et que son parcours s'éloigne parfois du plan de symétrie de deux grains.

Par contre la reproductibilité des résultats, est excellente pour un échantillon de désorientation donnée en fonction de la distance au plan de coupe (fig. 48). On observe sur cette figure que les valeurs des pénétrations ou pincements mesurées sont sensiblement constantes pour différentes profondeurs de polissage, si l'on excepte quelques points "aberrants" pour la désorientation de 67°.

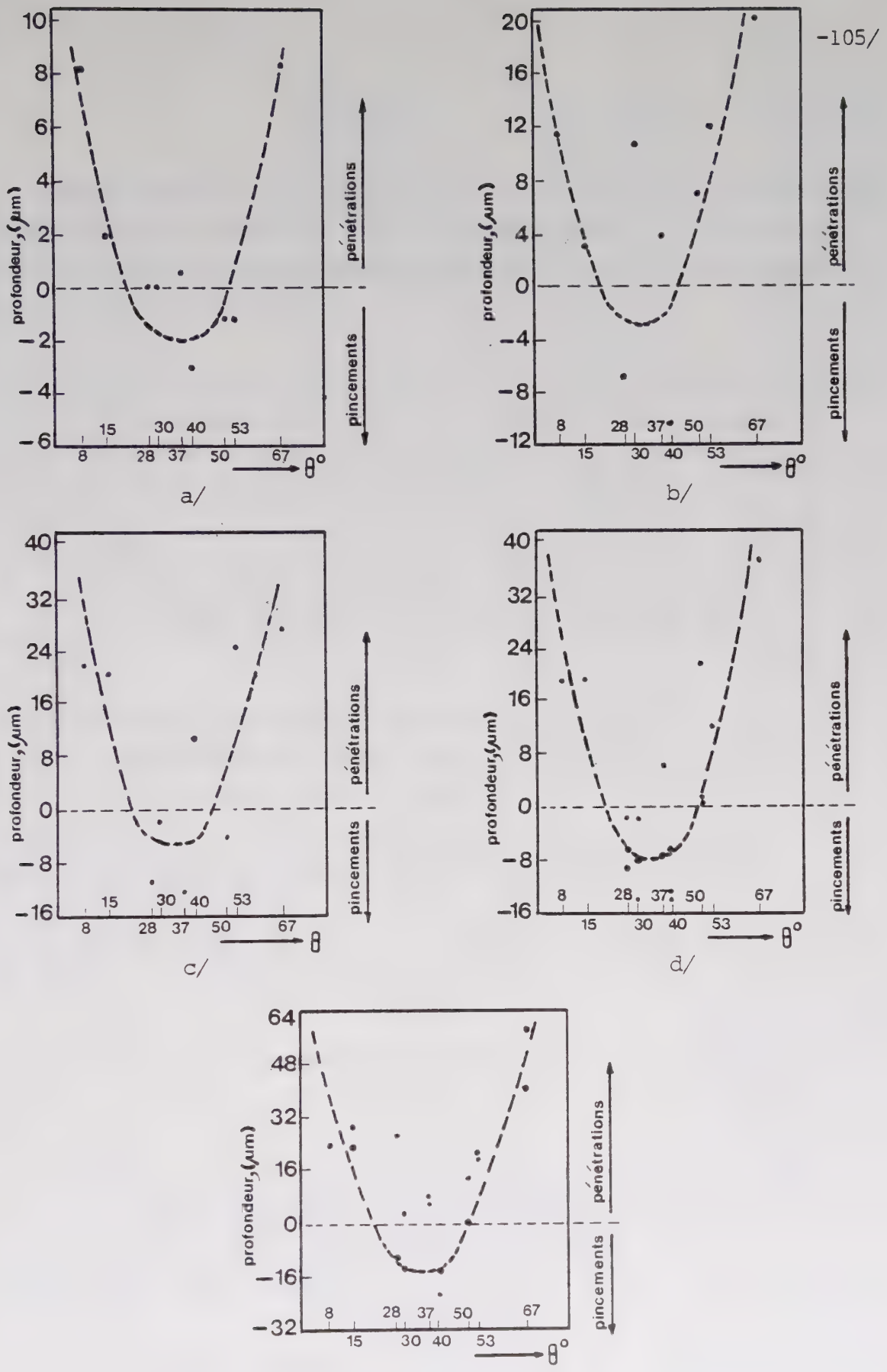


Fig. 47a, b, c, d et e
Oxydation à l'aplomb du joint de grains en fonction de la désorientation
(Bicristaux d'acier inoxydable 17-13, oxydés pendant
48, 164, 337, 500 et 1 000 heures
dans la vapeur d'eau à 600°C)

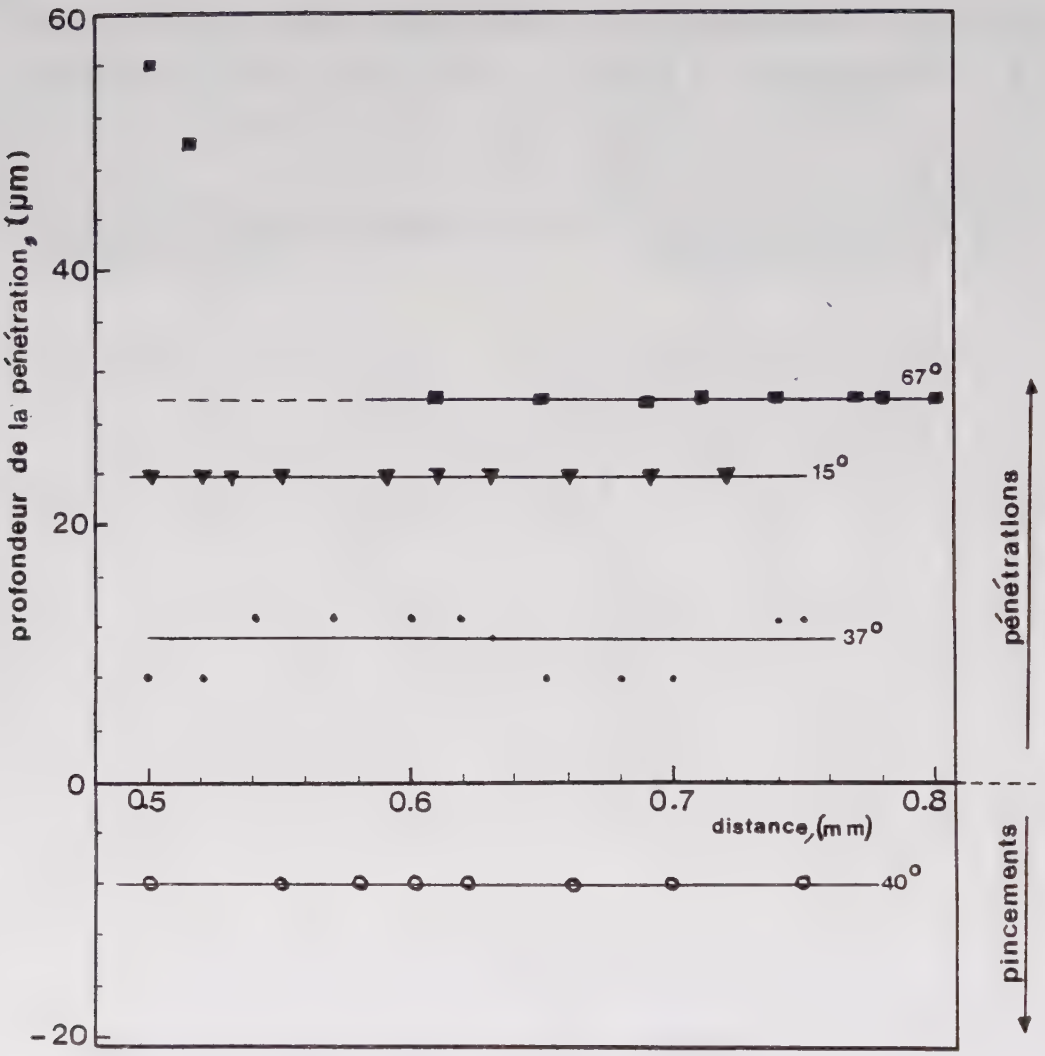


Fig. 48
Reproductibilité de la profondeur de pénétration ou pincement
en fonction de la distance au plan de coupe
pour différentes désorientations

(bicristaux d'acier inoxydable 17-13 oxydés pendant 1 000 heures)

La reproductibilité d'un échantillon à un autre pour une désorientation donnée peut être considérée comme excellente pour les bicristaux de faibles et grandes désorientations (fig. 47e), donc ceux qui présentent le phénomène de pénétration.

Dans la zone intermédiaire (28, 30, 37, 40 et 50°), on observe parfois une reproductibilité moins bonne pour certaines durées d'oxydation (fig. 47d et 47e : cas des échantillons présentant les désorientations de 28, 30 et 37° oxydés pendant 500 et 1 000 heures).

Les figures 49, 50 et 51 sont des micrographies sur coupe qui illustrent la reproductibilité des résultats pour quelques échantillons oxydés pendant 500 et 1 000 heures.

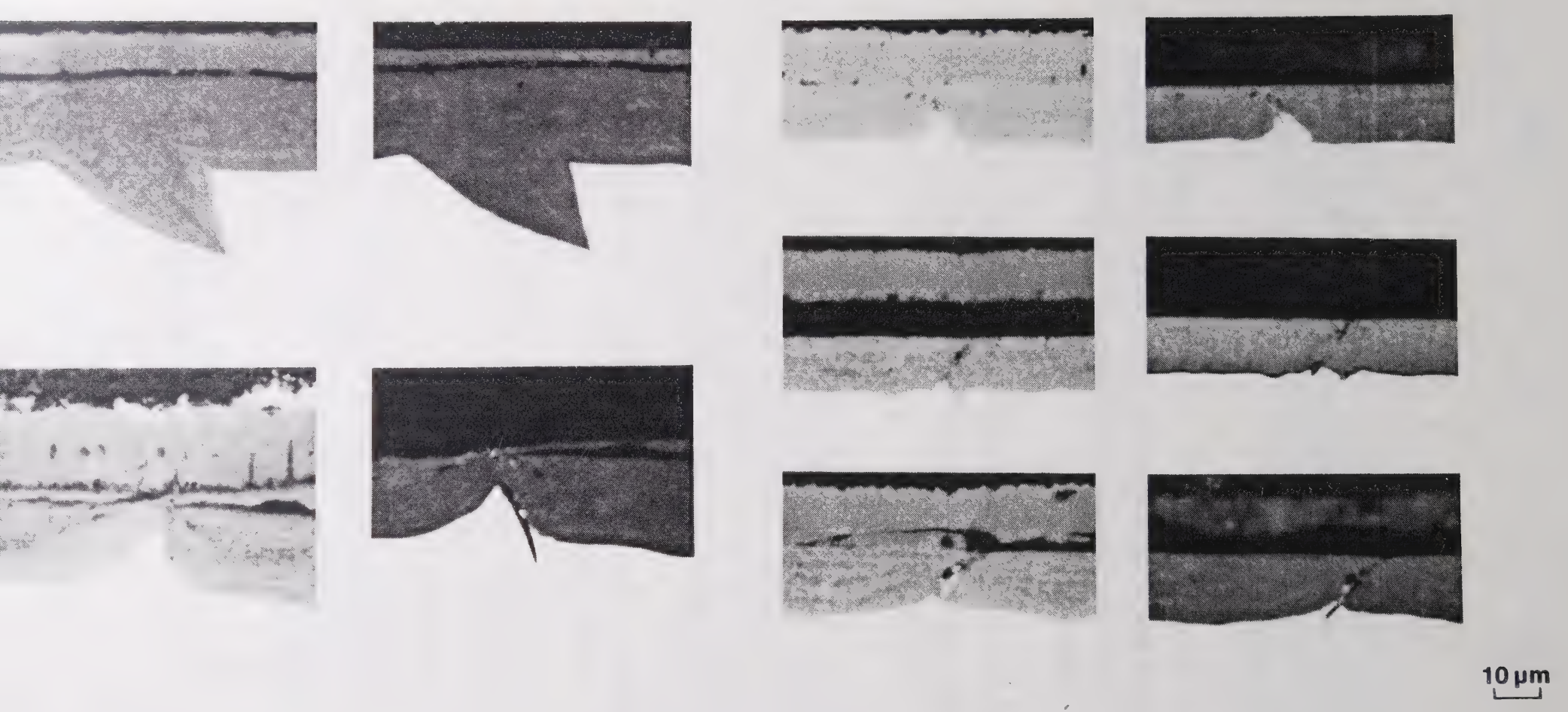
Le cas extrême de non reproductibilité est présenté par les bicristaux de 28° de désorientation, oxydés pendant 1 000 heures (fig. 49a ; remarquer les parcours différents des joints de grains). Par contre pour des échantillons de la même désorientation oxydés pendant 500 heures (fig. 49b), on obtient une assez bonne reproductibilité.

Un résultat identique à celui de la figure 49a a été également observé sur les bicristaux désorientés de 50° (fig. 50).

Une excellente reproductibilité des résultats est illustrée par la figure 51 relative aux désorientations de 15 et 53° et à une durée d'oxydation de 1 000 heures.

Les courbes donnant la tendance caractéristique de l'oxydation à l'aplomb du joint de grains en fonction du temps pour chaque désorientation sont représentées sur la figure 52.

On constate sur cette figure 52 l'existence de deux groupes de tendances caractéristiques : un pour les phénomènes de pénétration et un autre pour les pincements.



A B

a) Bicristaux d'acier inoxydable 17-13
désorientés de 28°,
oxydés pendant 1 000 heures

A B

b) Bicristaux d'acier inoxydable 17-13
désorientés de 28°,
oxydés pendant 500 heures

Fig. 49
Micrographies sur coupe (X 800)
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique

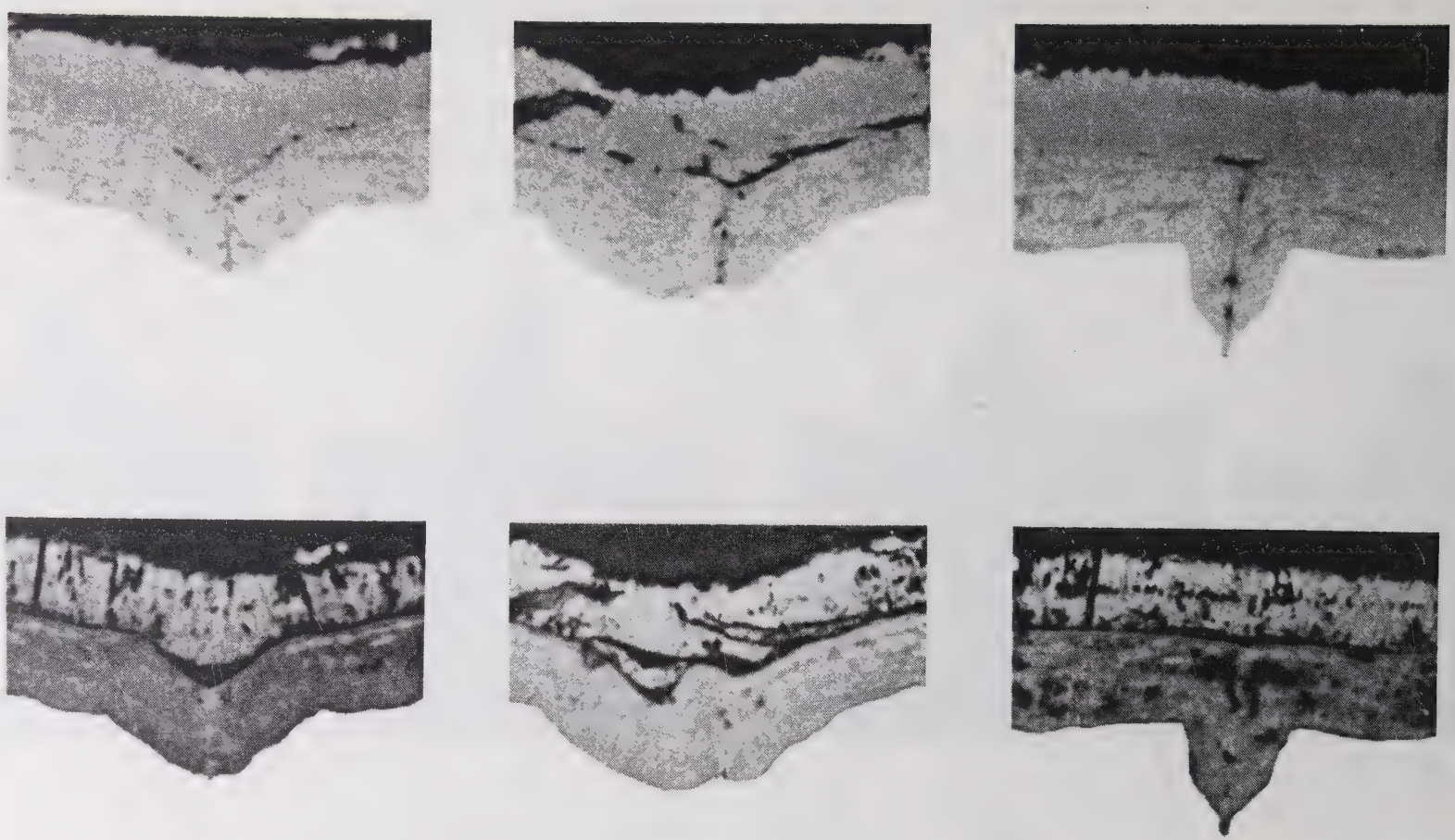
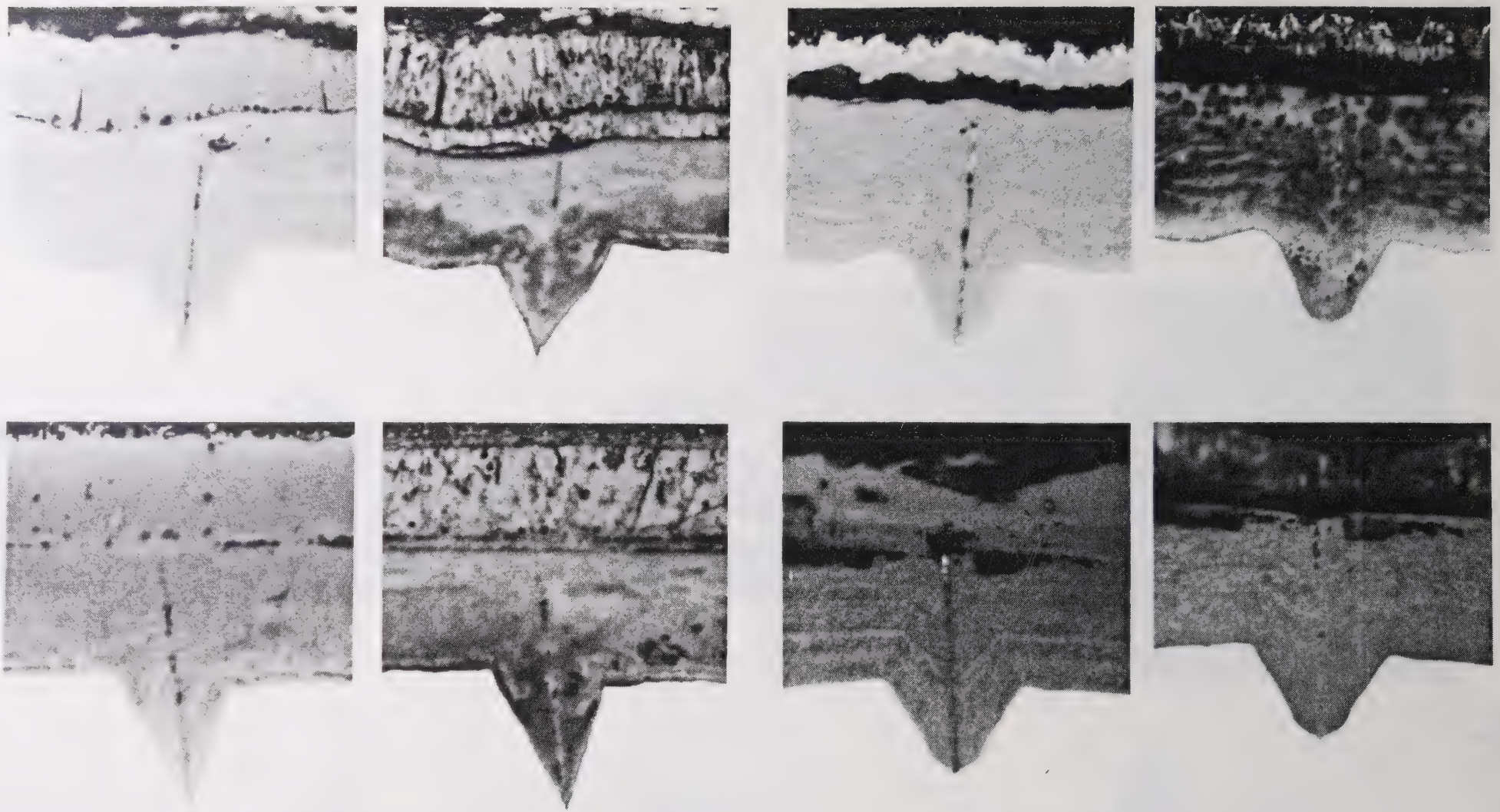


Fig. 50
Micrographies sur coupe (X 800)
Bicristaux d'acier inoxydable 17-13 désorientés de 50°,
oxydés pendant 500 heures
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique



A B A B

a) Bicristaux d'acier inoxydable 17-13
désorientés de 15°,
oxydés pendant 1 000 heures

b) Bicristaux d'acier inoxydable 17-13
désorientés de 53°,
oxydés pendant 500 heures

Fig.51
Micrographies sur coupe (X 800)
A : sans attaque chimique ; B : après attaque chimique

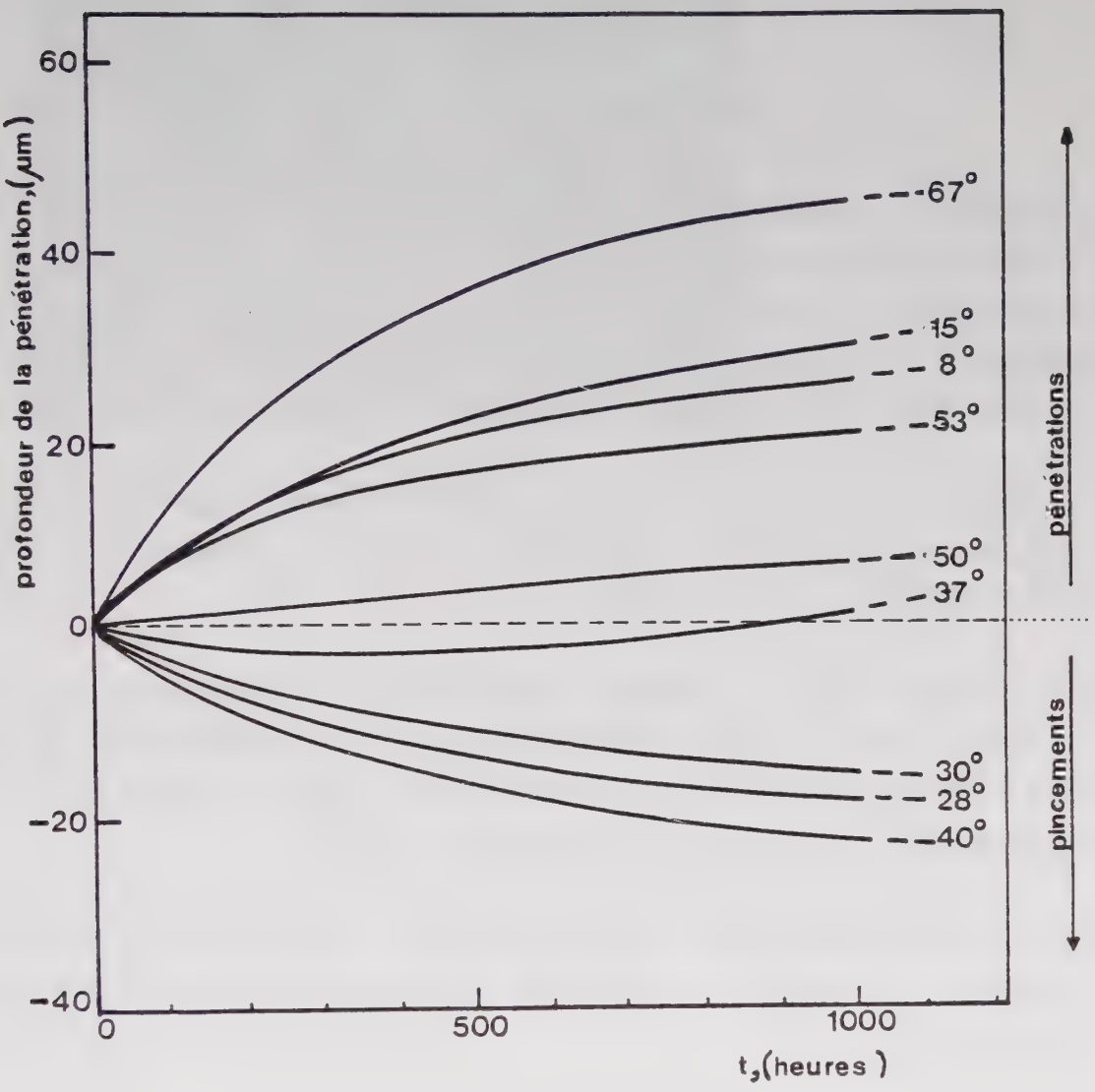


Fig. 52
Oxydation à l'aplomb du joint de grains
en fonction du temps pour chaque désorientation
(bicristaux d'acier inoxydable 17-13 oxydés dans la vapeur d'eau à 600°C)

On constate également une tendance à l'inversion du phénomène au cours du temps pour la désorientation de 37°.

5.4.2 - *Composition et orientation des couches d'oxydes*

Les analyses X dispersives en énergie (EDAX) sur coupe des échantillons le long du joint de grains et à travers celui-ci, aussi bien dans l'oxyde que dans la matrice ont été effectués pour des échantillons qui présentent un phénomène de pincement ainsi que pour ceux qui présentent un phénomène de pénétration.

La figure 54a montre la composition en fer, chrome et nickel le long d'un joint de grains où la pénétration se produit. Cette figure correspond au parcours 2 de la figure 36.

Les figures 54b et 54c montrent respectivement les compositions en fer, chrome et nickel le long d'une droite perpendiculaire au joint de grains, dans l'oxyde (parcours 3 de la figure 36) et dans la matrice, loin de la surface, pour un cas de pénétration.

Le profil de la composition en fer, chrome et nickel le long d'un joint de grains où se produit un pincement (fig. 53 parcours 4) est représenté sur la figure 54d.

Pour mettre en évidence l'existence possible d'un phénomène d'épitaxie entre la couche d'oxyde formée et le métal sous-jacent nous avons procédé au prélèvement de la couche de magnétite formée sur une surface parallèle au plan (001) de l'un des deux monocristaux constituant un bicristal. Ce prélèvement a été effectué de la façon suivante :

(X 3 000)

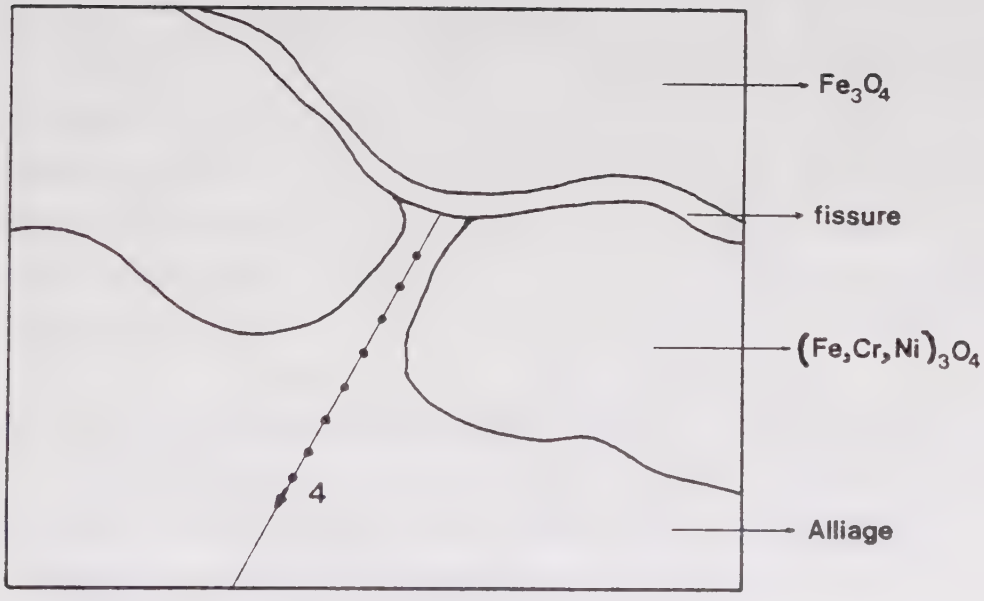


Fig. 53
Micrographie électronique sur coupe d'un échantillon présentant un pincement à l'aplomb du joint de grains (Bicristal de 37° de désorientation, oxydé pendant 337 heures)

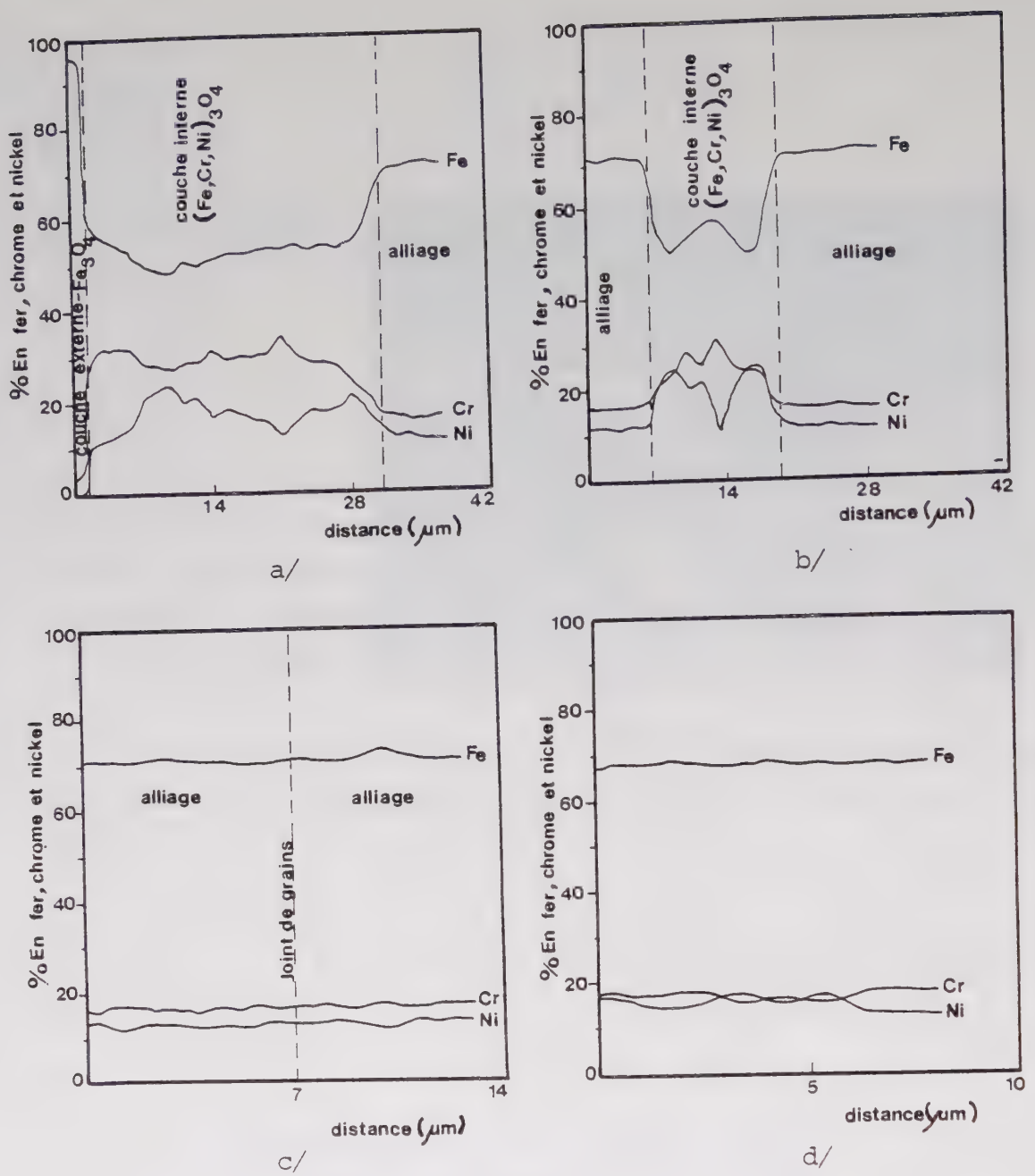


Fig. 54a, b, c, d
Composition en fer, chrome et nickel

a/ le long d'un joint de grains où la pénétration se produit (parcours 2 de la figure 36)

b/ le long d'une droite perpendiculaire au joint de grains et traversant une pénétration d'oxyde (parcours 3 de la figure 36)

c/ le long d'une droite perpendiculaire au joint de grains et située dans la matrice d'un bicristal qui présente une pénétration (parcours parallèle à 3 mais plus loin de la surface)

d) le long d'un joint de grains où le pincement se produit (parcours 4 de la figure 53).

- Après avoir enrobé le bicristal oxydé dans une résine thermodurcissable, nous avons procédé à un polissage mécanique destiné à enlever tout le métal et le spinelle formé. L'efficacité de cette opération est contrôlée à l'aide des rayons X (spectrométrie X et méthode LAÜE en retour) jusqu'à l'obtention d'une couche de magnétite exempte de toute impureté résiduelle de métal et de spinelle.

Les analyses radiocristallographiques, aussi bien par la méthode LAÜE en retour que par spectrométrie X sur cette couche de magnétite, révèlent qu'elle est bien cristallisée et a un plan {001} parallèle à la surface métallique.

On peut donc conclure qu'il existe une forte relation d'orientation entre la magnétite et le métal support, par l'intermédiaire du spinelle. Le spinelle lui-même présente vraisemblablement une relation d'épitaxie avec l'alliage sous-jacent.

5.4.3 - *Influence de l'orientation cristalline sur la cinétique d'oxydation*

L'utilisation de bicristaux nous a permis d'observer l'oxydation des monocristaux qui constituent ces bicristaux. De plus, possédant des bicristaux de différentes désorientations nous avons pu étudier l'influence de l'orientation cristalline de la surface exposée sur sa cinétique d'oxydation.

Si on appelle Θ la désorientation du bicristal, la surface exposée des deux monocristaux qui le constituent forme avec le plan de joint un angle de $\Theta / 2$. Les surfaces des monocristaux utilisés sont donc des plans passant par un axe <001> et formant avec un plan (001) des angles de 4; 7,5; 14; 15; 18,5; 20; 25; 26,5 et 33,5°.

Les mesures d'épaisseurs d'oxydes sur les micrographies sur coupe révèlent que la couche interne et la couche externe ont sensiblement la même épaisseur ($R \simeq 1$), quelle que soit l'orientation de la surface. Par contre ces épaisseurs varient d'une orientation à l'autre.

La figure 55 représente l'évolution des épaisseurs d'oxydes en fonction du temps.

Dans la zone hachurée se répartissent les courbes relatives aux 9 différentes orientations utilisées. La courbe 1 ou 2 représente l'évolution de la valeur moyenne de l'épaisseur de la couche interne ou externe en fonction du temps ($R \simeq 1$). La courbe 3 représente l'épaisseur moyenne totale des deux oxydes qui constituent la pellicule en fonction du temps, et la courbe 4 une valeur moyenne du gain de masse calculée à partir de la courbe 3 selon la méthode de conversion exposée précédemment (chapitre 4, paragraphe 4.5.1.2) avec la valeur unique $\rho = 5,2\ g.cm^{-3}$ pour le spinelle et la magnétite.

A titre de comparaison, la courbe P_s de la figure 55 représente l'épaisseur moyenne de la couche interne obtenue sur des polycristaux d'acier inoxydable 17-13 en fonction du temps.

Les courbes 1 ou 2, et P_s de la figure 56 représentent les variations d'épaisseur des couches d'oxyde en fonction de $\sqrt{t}$ pour des monocristaux et polycristaux et la courbe 4 l'évolution du Δm calculé en fonction de $\sqrt{t}$.

On constate sur la figure 56 que la valeur de la constante parabolique de l'oxyde intérieur obtenue pour les monocristaux est sensiblement 1,6 fois supérieure à celle obtenue sur polycristaux.

Afin de montrer l'influence de l'orientation cristalline sur l'oxydation, nous avons tracé les courbes de variation des épaisseurs du spinelle en fonction de $\sqrt{t}$.

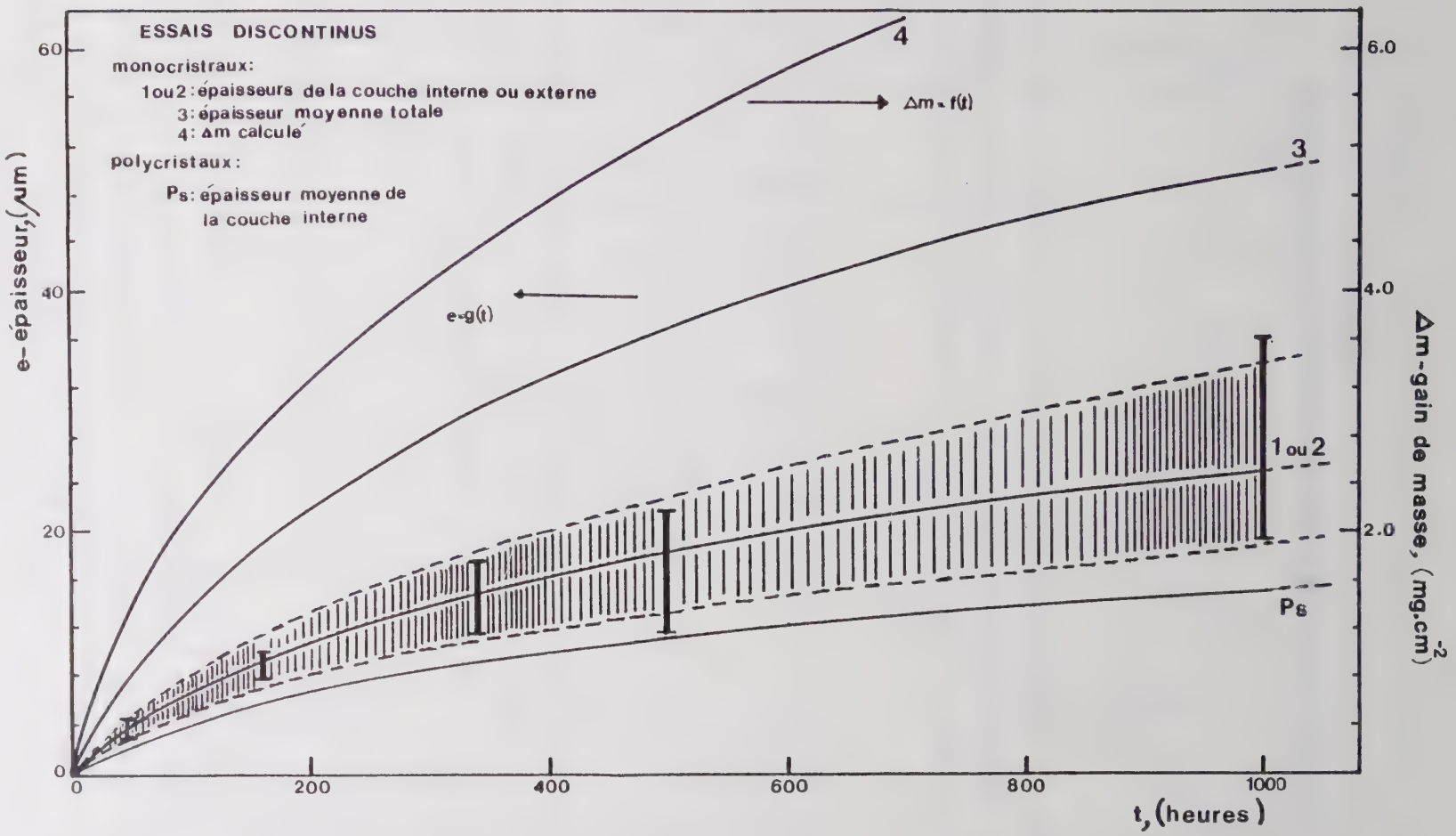


Fig. 55
Comparaison des cinétiques d'oxydation des monocristaux et des polycristaux d'acier inoxydable 17-13 (essais discontinus) dans la vapeur d'eau à 600°C
Courbes $\Delta m = f(t)$ et $e = g(t)$

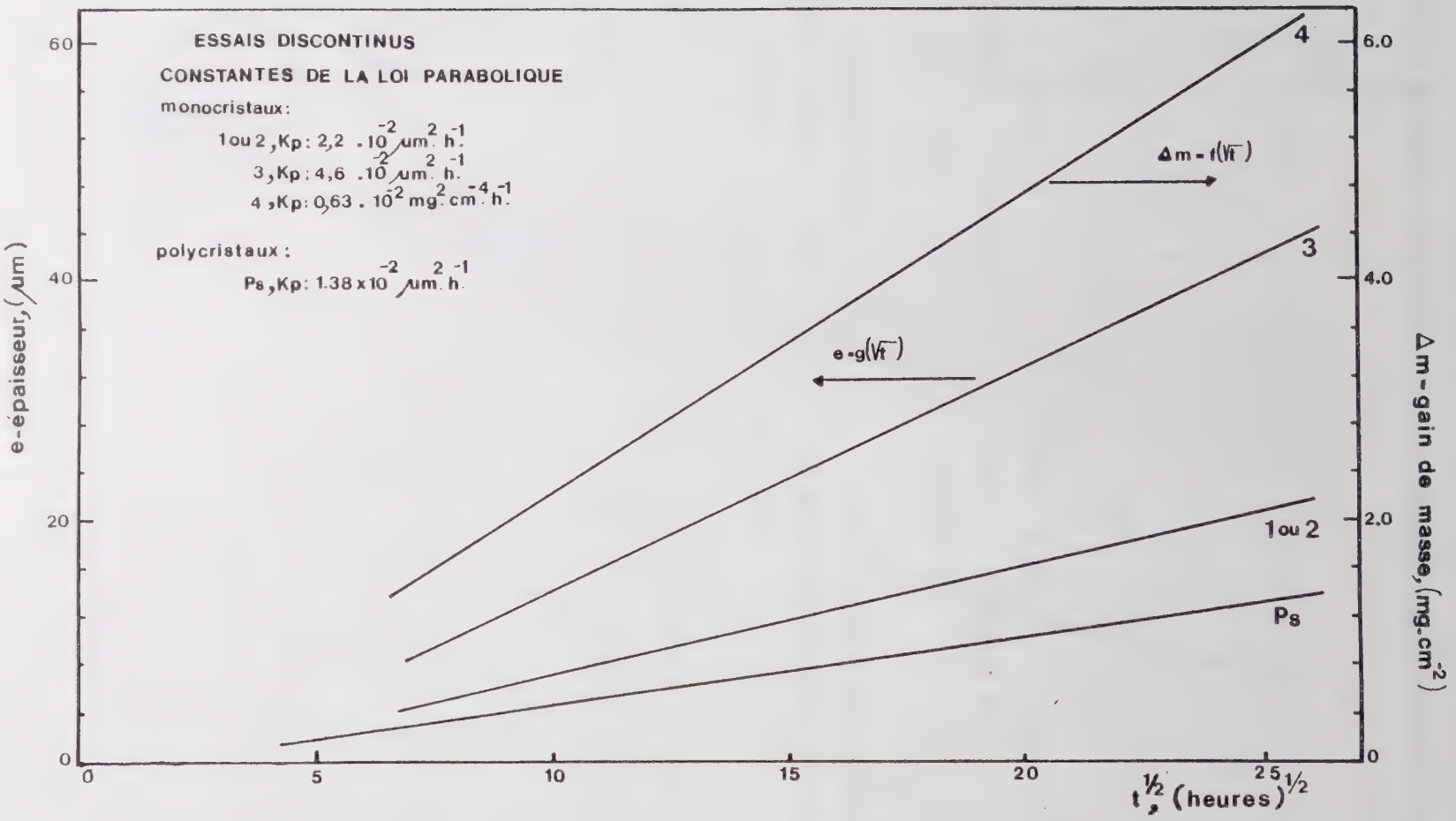


Fig. 56
Comparaison des cinétiques d'oxydation des monocristaux et des polycristaux d'acier inoxydable 17-13 (essais discontinus) dans la vapeur d'eau à 600°C
Courbes $\Delta m = f(\sqrt{t})$ et $e = g(\sqrt{t})$

La figure 57 montre ces variations pour des monocristaux dont la surface fait avec le plan (001) un angle de 4; 7,5; 14; 15; 18,5; 20; 25; 28,5; et 33,5°. Il apparait que les épaisseurs de spinelle mesurées vérifient une relation du type :

$$(e - e_o)^2 = K_p \cdot t$$

Les équations de droites de la figure 55 ont été calculées par la méthode des moindres carrés. On a obtenu dans tous les cas une valeur du coefficient de corrélation r voisine de 0,98 ce qui est l'indice d'un bon ajustement.

Les figures 58a et 58b représentent les variations de la constante parabolique K_p et du paramètre e_o en fonction de $\theta / 2$.

On remarque sur ces figures, le comportement particulier de la surface caractérisée par l'angle $\theta / 2 = 18,5°$ (plan {013}).

Les mêmes remarques s'appliquent à la courbe de la figure 58c qui représente la variation de t_o abscisse du point d'intersection de la droite $e = g \sqrt{t}$ avec l'axe des abscisses en fonction de $\theta / 2$.

5.5 - *Discussion des résultats*

Les phénomènes de pincement et de pénétration qu'on a observés sur des polycristaux d'acier inoxydable 17-13 (chapitre 4) sont retrouvés avec des bicristaux de même composition et de différentes désorientations. Les pénétrations se manifestent surtout pour les petits et les grands angles de désorientation ; tandis qu'aux angles intermédiaires, on observe plutôt la présence de pincements. On confirme donc l'existence d'une étroite corrélation entre les phénomènes de pincement et pénétration et la désorientation des joints de grains.

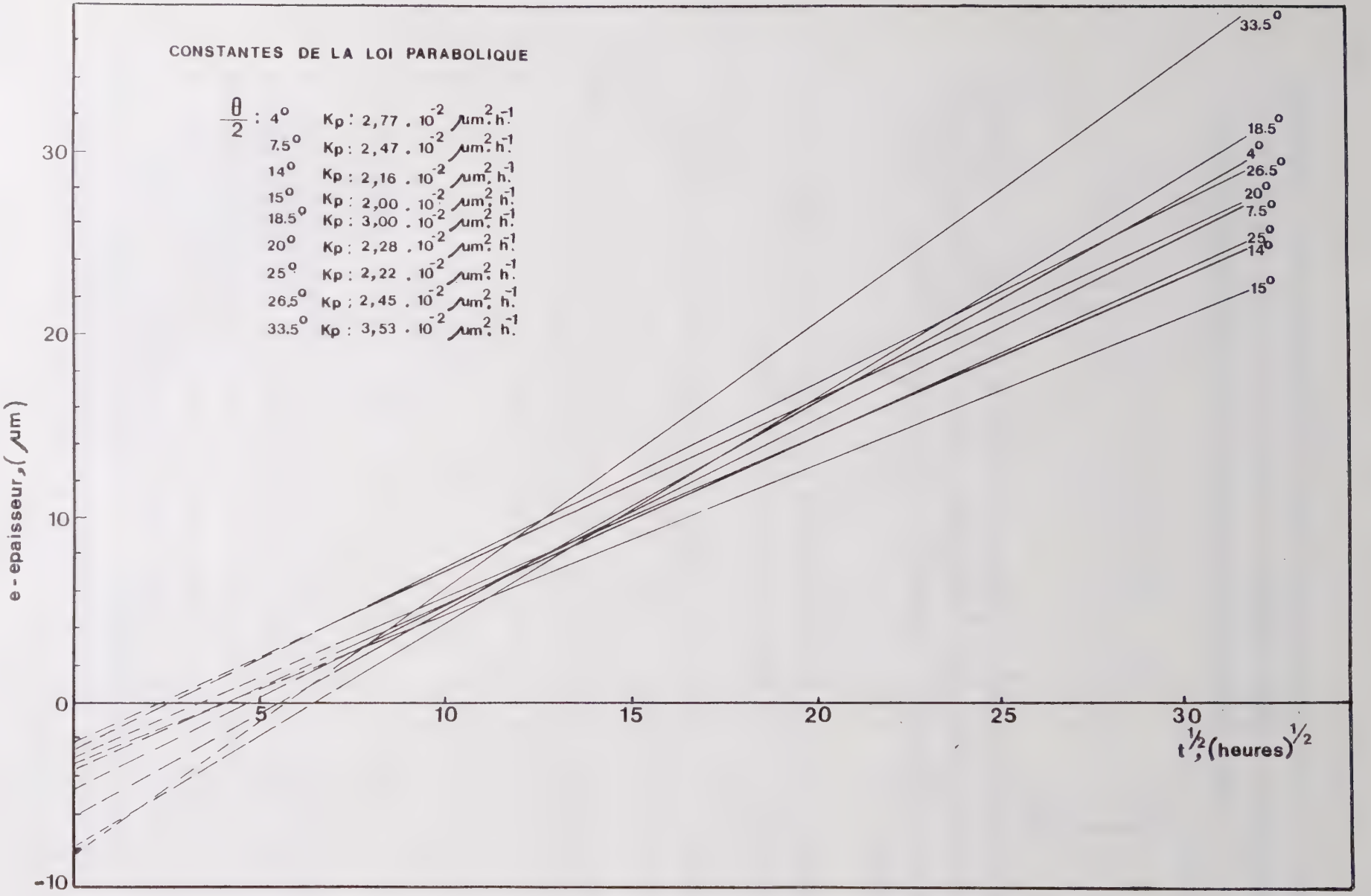
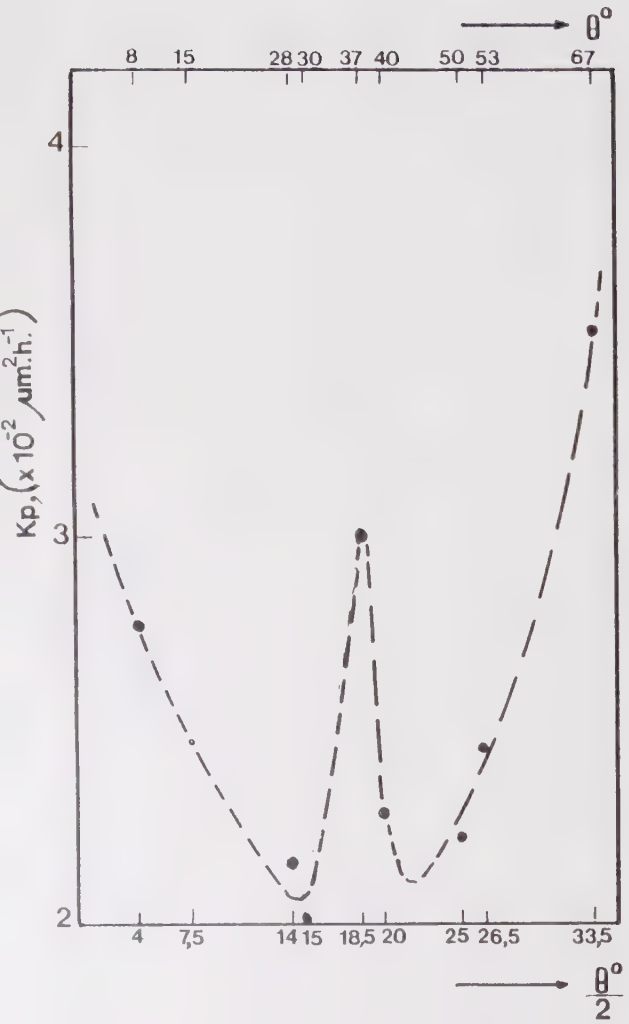
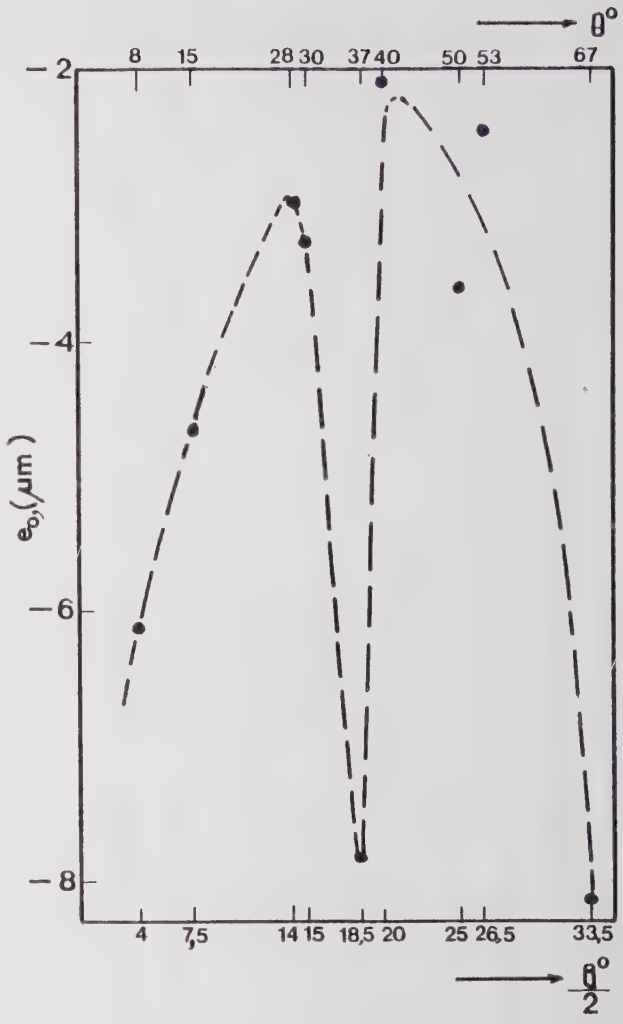


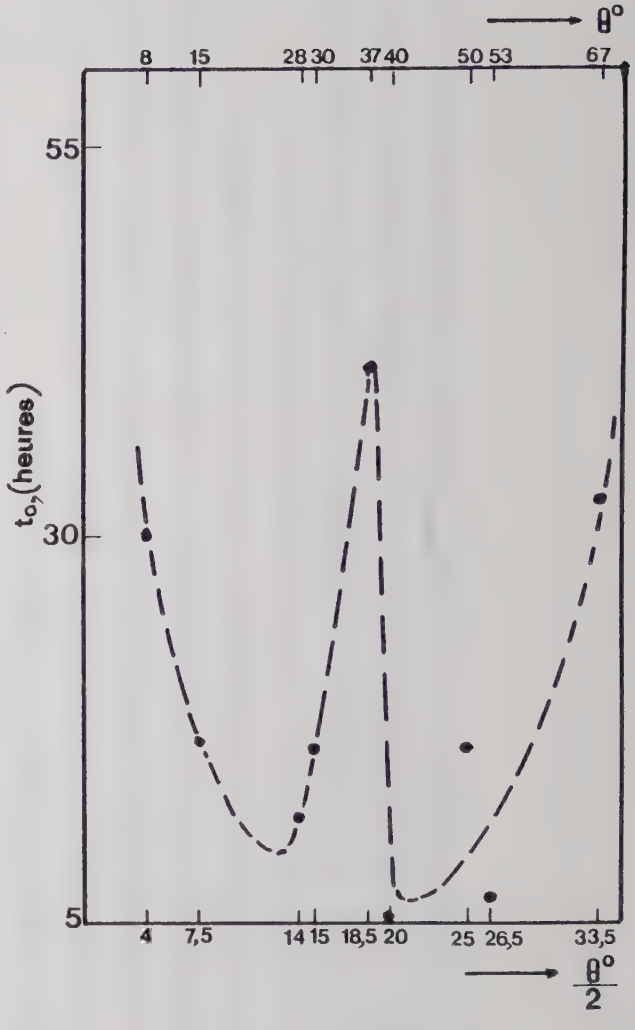
Fig. 57
Cinétique d'oxydation des monocristaux d'acier inoxydable 17-13
dans la vapeur d'eau à 600°C
Epaisseur du spinelle formé en fonction de $\sqrt{t}$



a) Courbe $K_p = f(\frac{\theta}{2})$



b) Courbe $e_o = f(\frac{\theta}{2})$



c) Courbe $t_o = f(\frac{\theta}{2})$

Fig. 58 a, b, c
Cinétiques d'oxydation des monocristaux d'acier inoxydable 17-13 dans la vapeur d'eau à 600°C

Les tendances caractéristiques des courbes représentant, pour chaque désorientation, la profondeur de pénétration en fonction du temps sont illustrées sur la figure 52. On constate sur cette figure que la pente de la courbe relative au bicristal désorienté de 37° change de signe, ce qui signifie qu'un processus d'inversion du phénomène de pincement-pénétration est en cours pendant l'oxydation. On ne sait pas encore si ce phénomène est une particularité liée à cet angle de désorientation ou si pour des durées plus longues il est susceptible d'être observé quelle que soit la désorientation.

En ce qui concerne la mauvaise reproductibilité des résultats pour certains bicristaux présentant des angles de désorientation intermédiaires, nous avons remarqué qu'une explication pouvait résider dans l'irrégularité du parcours des joints de grains qui n'est pas toujours plan. On peut aussi émettre d'autres hypothèses : la variation possible de la teneur en Cr et en Ni de la "tête" à la "queue" de ces bicristaux pourrait influencer la formation initiale de la couche protectrice à l'aplomb du joint de grains.

Les analyses chimiques sur l'un de ces bicristaux (tableau III) montre que les teneurs en chrome et en nickel varient peu de la "tête" à la "queue".

Il parait donc vraisemblablement que l'irréproductibilité observée ne puisse pas être attribuée à cette variation, mais plutôt à l'irrégularité du parcours des joints de grains.

	Ni	Cr
Tête	13,5 $\pm$ 0,2	16,8 $\pm$ 0,3
Milieu	14,1 $\pm$ 0,2	17,6 $\pm$ 0,3
Queue	14,0 $\pm$ 0,1	17,3 $\pm$ 0,3

TABLEAU III
Pourcentage en poids du chrome et du nickel de la "tête" à la "queue" d'un bicristal utilisé

Afin d'éviter toute confusion possible il convient de préciser ce que nous entendons par "épaisseur moyenne des couches d'oxydes" dans les cas des monocristaux et dans celui des polycristaux :

- Les "épaisseurs moyennes" obtenues dans le cas de polycristaux sont les moyennes des épaisseurs mesurées le long de la surface recouverte de couches d'oxydes : elles intègrent les surépaisseurs des pénétrations ainsi que les diminutions d'épaisseur dues aux pincements.

- Pour les monocristaux les "épaisseurs moyennes" sont les moyennes des épaisseurs des couches d'oxydes pour l'ensemble des monocristaux de différentes valeurs de $\theta/2$ pour chaque durée d'oxydation. Ces épaisseurs sont elle-mêmes des moyennes des épaisseurs relatives aux deux monocristaux qui forment chaque bicristal.

On voit donc qu'il est difficile d'attribuer une signification à la supériorité de la valeur de la constante parabolique K_p obtenue sur des monocristaux, comparée à celle obtenue sur des polycristaux.

SIXIÈME CHAPITRE

6. DISCUSSION GENERALE

6.1 - Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie

6.1.1 - Corrosion de bicristaux en milieux liquides

En l'absence d'études systématiques sur la corrosion de bicristaux dans la vapeur d'eau ou plus généralement en milieux gazeux, nous sommes amenés à confronter nos résultats sur l'oxydation dans la vapeur d'eau à 600°C à ceux des études similaires mentionnées dans la bibliographie, concernant la corrosion en milieux liquides.

En effet, nombre d'études ont été entreprises visant à la compréhension du comportement à la corrosion des joints de grains pour différents types de bicristaux en milieux liquides.

LEGGETT et PAXTON /7/ ont étudié l'influence de la désorientation des joints sur la corrosion de bicristaux d'acier inoxydable à 20 % de chrome et 20 % de nickel immergés dans l'acide nitrique à 65 % contenant 5 $g.l^{-1}$ de Cr (VI) à l'ébullition. Ils ont mis en évidence une augmentation de l'attaque intergranulaire avec la désorientation. Cette attaque est faible pour les faibles valeurs de la désorientation.

BOOS et GOUX /138/ ont étudié de façon systématique le comportement à la corrosion intergranulaire de l'aluminium dans l'eau pressurisée à 150°C en utilisant des bicristaux de flexion symétriques d'axes <001> et <011> . Ils ont mesuré la profondeur du sillon formé à l'aplomb du joint de grains par microscopie optique (fig. 59 et 60).

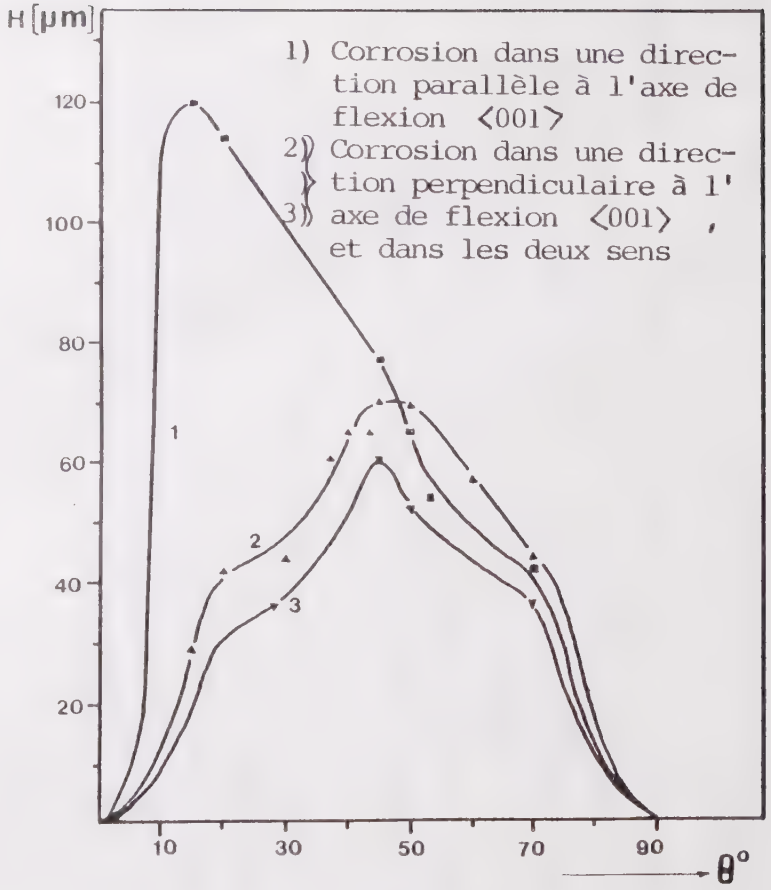


Fig. 59
Variation de la profondeur du sillon intergranulaire avec l'angle des désorientations des deux grains autour de l'axe de flexion ⟨001⟩ ,
d'après /138/
(bicristaux d'aluminium dans l'eau pressurisée pendant 48 h, à 150°C)

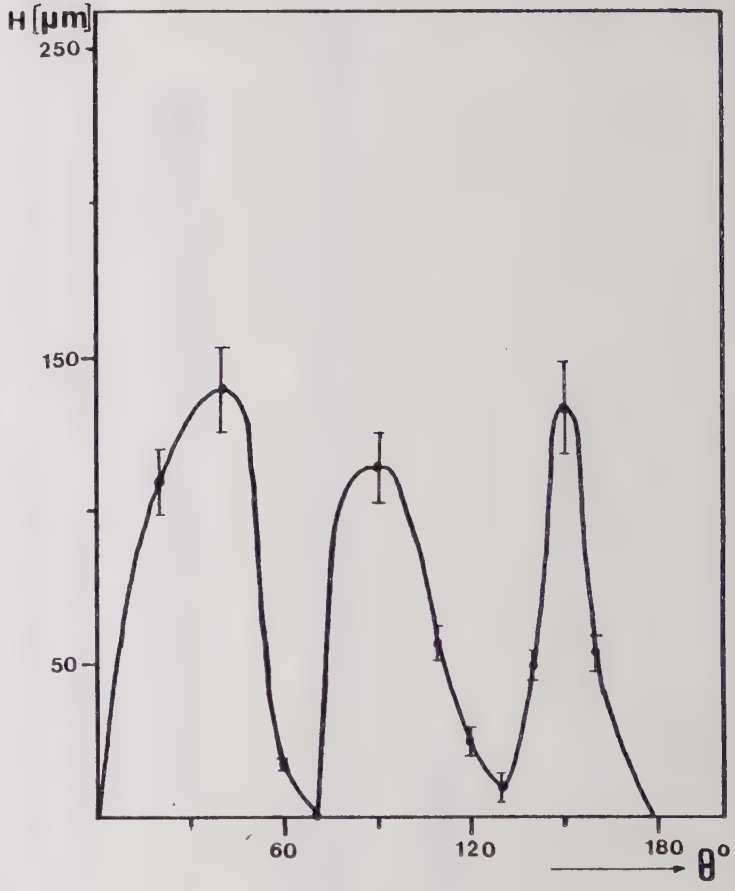


Fig. 60
Variation de la profondeur du sillon intergranulaire avec l'angle des désorientations des deux grains autour de l'axe de flexion ⟨01⟩ ,
d'après /138/
(bicristaux d'aluminium dans l'eau pressurisée pendant 48 h, à 150°C)

On constate sur la figure 59 que l'évolution de l'attaque intergranulaire dans les deux directions (courbes 1 et 2) n'est pas en étroite corrélation avec celle de l'énergie intergranulaire calculée suivant une méthode proposée par HASSON /118/ pour les mêmes métaux et le même axe de flexion (fig. 8) sauf pour le domaine des très faibles valeurs de la désorientation ($0 < \Theta < 20$). Par contre, pour des bicristaux de flexion d'axe <011> (fig. 60), on a constaté une bonne corrélation entre cette courbe et celle de l'énergie calculée pour les mêmes joints (fig. 11).

BEAUNIER et FROMENT /13/, dans leurs études sur la corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable de composition 17 % Cr-13,5 % Ni effectuée dans une direction perpendiculaire à l'axe de flexion <100> sur des bicristaux immergés dans une solution d'acide sulfurique 2N maintenue à 50°C et à une tension fixée à 1,1 V/E.C.S. mettent également en évidence une assez bonne corrélation entre la corrosion intergranulaire observée et l'énergie de joint calculée dans le cas d'un métal cubique à faces centrées (fig. 61 et fig. 8). On constate sur la courbe 2 de cette figure que les macles {013} , {012} , et {023} qui correspondent aux angles de désorientation $\Theta = 37°$, 53° et 67° se distinguent nettement.

Comparons les résultats évoqués à ceux que nous avons obtenus pour des bicristaux d'acier inoxydable 17-13 oxydés dans la vapeur d'eau à 600°C. Sur les figures 47, b, c, d et e et les figures 8 et 9, on n'observe pas de relation manifeste entre l'énergie intergranulaire et la profondeur de la pénétration d'oxyde à l'aplomb du joint de grains même pour les faibles valeurs de la désorientation. Contrairement à celles obtenues dans un milieu liquide, les profondeurs de pénétration ont des valeurs maximales pour les faibles et les très fortes valeurs de désorientation avec une valeur minimale située au voisinage de l'abscisse $\Theta = 35°$. Les macles {014} , {013} , {012} et {023} qui correspondent aux angles de désorientation de 28, 37, 53 et 67° ne semblent pas manifester un comportement différent de celui des joints de grains de désorientation quelconque.

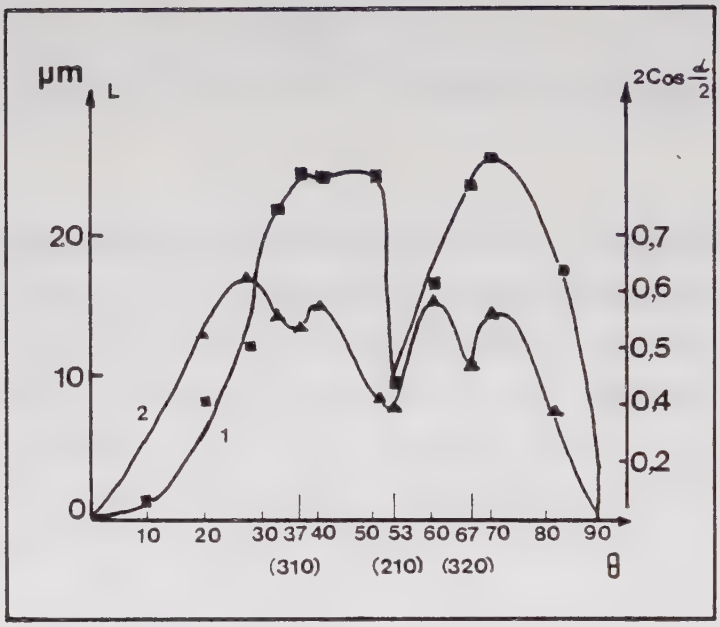


Fig. 61
Influence de la désorientation θ sur la largeur du sillon d'attaque L (courbe 1) et le paramètre 2 Cos α/2 (courbe 2) après attaque perpendiculaire à l'axe de flexion <100> de bicristaux d'acier inoxydable dans H_2SO_4 2 N à 1,1 V/E.C.S., d'après /13/

Dans le cas d'une oxydation avec formation d'une couche d'oxydes, l'absence d'une telle corrélation n'est pas tout à fait surprenante. En effet, dans de nombreux cas, et vraisemblablement dans celui qui nous intéresse, la croissance des couches d'oxydes est régie par des processus de diffusion. Par contre la corrosion des métaux et alliages dans un milieu liquide bien qu'elle puisse aussi faire intervenir des mécanismes de diffusion est plutôt liée aux processus de dissolution à l'interface métal-liquide. FLIS /139/ a calculé approximativement l'énergie libre supplémentaire au joint de grains dans le cas du fer austénitique. Cette énergie supplémentaire est une mesure de l'instabilité thermodynamique du joint de grains vis à vis des grains, et celle-ci peut affecter la cinétique de dissolution du joint de grains en réduisant l'énergie d'activation pour la dissolution.

Le potentiel d'équilibre du joint de grains devrait être plus négatif que celui des grains, et la différence de potentiel ΔV peut être calculée par la relation :

$$\Delta V = - \frac{\Delta G}{Z F}$$

Z est la valence des ions passant en solution, F est la constante de Faraday et ΔG est l'énergie libre supplémentaire.

La dissolution préférentielle du joint de grains peut être considérée comme la conséquence de différences dans les cinétiques de dissolution. La vitesse de dissolution anodique caractérisée par la densité de courant anodique I_a peut être exprimée sous la forme générale suivante :

$$I_a = K.C_M \exp(-E_a/RT) \exp\left\{\alpha Z F (\varepsilon - \varepsilon_o) / RT\right\}$$

où K est une constante, C_M est la concentration de surface en sites superficiels actifs, E_a l'énergie d'activation de dissolution au poten-

tiel de référence ε_o , α le coefficient de transfert, ε le potentiel anodique, les autres symboles ayant leurs significations habituelles. On peut alors prévoir au voisinage d'un joint de grains une augmentation du nombre de sites actifs due à l'émergence de défauts de réseau et/ou une variation de l'énergie d'activation E_a liée à l'énergie des zones intergranulaires. On comprend donc que la vitesse de dissolution du joint de grains soit liée à l'énergie de celui-ci. L'énergie d'activation E_a pour le joint de grains et l'énergie intergranulaire varient en sens inverse.

Lorsque la corrosion met en jeu la formation d'une couche d'oxydes, l'influence de la présence des joints de grains sur la cinétique est certainement beaucoup plus complexe que dans le cas évoqué précédemment : il est nécessaire alors de tenir compte des modifications apportées aux mécanismes de diffusion par les joints de l'alliage et sans doute aussi par ceux de l'oxyde. On peut par exemple envisager l'influence suivante : si on considère que la formation d'un oxyde protecteur riche en chrome est responsable de l'existence dans la cinétique d'une période "d'induction", on conçoit que la durée de cette période puisse être modifiée à l'aplomb des joints de grains puisque les conditions de l'approvisionnement en chrome sont elles-mêmes modifiées, les diffusions intergranulaires des différents éléments de l'alliage étant différents de leur diffusion en volume. De plus, dans le cas de la formation d'oxydes épitaxiques, la diffusion des défauts dans ces oxydes est vraisemblablement affectée par la présence de joints d'oxydes à l'aplomb des joints métalliques. Les vitesses de diffusion aux joints de grains métalliques et sans doute aussi aux joints d'oxydes dépendent en effet des degrés d'organisation de ces joints.

6.1.2 - *Structure du joint métallique et diffusion intergranulaire*

On voit sur la figure 12 du chapitre 2 que pour un joint de flexion symétrique autour de l'axe <100> dans le cas de l'aluminium, la densité de défauts varie avec la désorientation : elle croit, atteint un maximum pour $\Theta = 53°$ et diminue au-delà. Compte tenu de cette observation,

on peut s'attendre à ce que la vitesse de diffusion varie en fonction de la désorientation, comme la densité de défauts. La courbe de diffusion intergranulaire ne devrait donc pas être symétrique autour de l'angle $\theta = 45°$, ce qui a été montré par GUIRALDENQ /134/ (fig. 62) grâce à des études de l'autodiffusion intergranulaire de l'isotope Fe-59 dans des bicristaux de flexion autour de l'axe [001] pour un acier inoxydable de composition 16 % Cr-14 % Ni.

6.1.3 - *Intervention des phénomènes de diffusion dans l'oxydation des joints de grains*

A partir des considérations précédentes, on pourrait s'attendre à ce que la profondeur de pénétration à l'aplomb d'un joint de grains varie avec la désorientation de ce joint comme les opposés des coefficients de diffusion ou les opposés des densités de défauts : lorsque la désorientation du joint croit, le coefficient de diffusion du chrome croit ; l'approvisionnement en chrome de la surface est facilité, ce qui accroit la protection du joint. On peut ainsi rendre compte des variations des pénétrations observées en fonction des désorientations des joints, pour les faibles valeurs de ces désorientations. Par contre, pour les désorientations supérieures à 35°, aucune relation simple ne parait pouvoir être mise en évidence entre pénétration ou pincement et densité de défaut, ou coefficient de diffusion. Ce désaccord provient vraisemblablement de ce que le raisonnement très simple exposé précédemment néglige l'influence de plusieurs facteurs :

- si le rôle protecteur joué par diffusion du chrome vers la surface parait bien établi pour la première période de l'oxydation (période "d'induction") il est beaucoup plus discutable pour les stades ultérieurs. Nous verrons plus loin (paragraphe 6.2.1.2 de ce chapitre) qu'il est nécessaire de prendre en considération un phénomène d'enrichissement de l'alliage en nickel. Une interprétation théorique complète devrait faire intervenir les variations des coefficients de diffusion intergranulaire de l'ensemble des éléments de l'alliage avec la désorientation ;

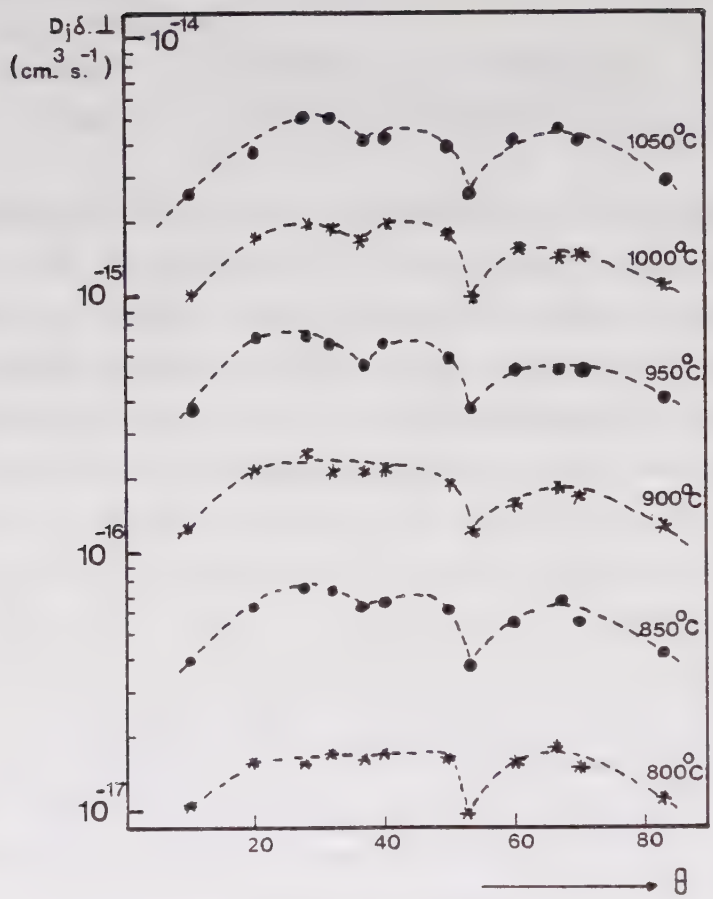


Fig. 62
$D_j\delta$ en fonction de la désorientation et de la température pour l'ensemble des bicristaux de flexion d'axe [001] avec une direction de diffusion perpendiculaire à cet axe
(autodiffusion intergranulaire de l'isotope Fe-59 dans des bicristaux d'acier inoxydable 16-14, d'après /129/)

- les raisonnements sur les diffusions dans l'alliage devraient être complétés par des raisonnements similaires pour les joints dans l'oxyde ; comme pour les éléments métalliques dans un alliage, les diffusions cationique et anionique dans les oxydes sont vraisemblablement affectées différemment par la présence des joints de grains;

- enfin, des compétitions cinétiques peuvent intervenir entre diffusions des défauts ponctuels dans les joints d'oxyde et diffusions des éléments métalliques dans les joints d'alliage.

6.2 - *Quelques éléments pour une interprétation théorique*

6.2.1 - *Cas des monocristaux*

6.2.1.1 - *Epaisseurs des couches d'oxydes et régression de l'alliage*

L'expérience a montré que le rapport R des épaisseurs des couches de spinelle et de magnétite sur des monocristaux d'acier inoxydable 17-13 est de l'ordre de 1, quelles que soient les orientations de leurs surfaces.

L'observation des micrographies sur coupe montre que l'interface spinelle-oxyde coïncide approximativement avec la position initiale de la surface de l'alliage.

Nous allons voir que les résultats d'analyses X dispersive en énergie sur l'ensemble des pellicules formées sont en accord avec cette constation.

En utilisant pour les masses volumiques du spinelle et de la magnétite, les valeurs approximatives $\rho_s = \rho_m = 5{,}2\ g.cm^{-3}$, avec une masse volumique de l'alliage ρ_a égale à $7{,}9\ g.cm^{-3}$, des fractions massiques de l'ensemble des éléments dans le spinelle et dans la magnétite égales à $f_s = 0{,}72$ et $f_m = 0{,}72$ et si on appelle Z le déplacement de la surface de l'alliage pendant l'oxydation, Y l'épaisseur du spinelle formé et X l'épaisseur de la magnétite formée (voir annexe, paragraphe 1), on peut calculer le rapport Z/Y en fonction du rapport R = X/Y. Avec R = 1, le calcul fournit pour ce rapport la valeur Z/Y = 0,95. Compte tenu de l'imprécision sur les données numériques, on peut considérer que ce résultat confirme bien que le spinelle formé occupe le volume laissé libre par l'alliage pendant l'oxydation.

Ce calcul permet donc de vérifier la cohérence entre les mesures d'épaisseurs, les résultats d'analyses et la constatation de l'immobilité de l'interface spinelle-magnétite pendant l'oxydation, constatation par ailleurs mentionnée par de nombreux chercheurs ayant utilisé différentes méthodes physiques (grattage, marquage, etc...) (/2/, /40-42/).

6.2.1.2 - Bilan de matière en cours d'oxydation

Dans ce paragraphe nous cherchons à savoir si l'oxydation de l'alliage présente ou non une certaine sélectivité. Pour cela nous calculons le rapport des masses de fer, chrome et nickel (m_{Fe}, m_{Cr} et m_{Ni}) passées dans les oxydes aux masses de fer, chrome, nickel (m'_{Fe}, m'_{Cr}, m'_{Ni}) qui passeraient dans les oxydes dans l'hypothèse d'une oxydation non sélective (voir annexe, paragraphe 2).

En adoptant les mêmes approximations que précédemment, et en utilisant des valeurs moyennes des fractions massiques du fer, du chrome et du nickel dans la magnétite et dans le spinelle, on parvient aux résultats suivants :

$$\frac{m_{Fe}}{m'_{Fe}} = 1,09 \pm 0,011$$

$$\frac{m_{Cr}}{m'_{Cr}} = 0,92 \pm 0,084$$

$$\frac{m_{Ni}}{m'_{Ni}} = 0,64 \pm 0,152$$

On a donc des rapports :

$$\frac{m_{Fe}}{m'_{Fe}} \geqslant 1, \quad \frac{m_{Cr}}{m'_{Cr}} \leqslant 1 \quad \text{et} \quad \frac{m_{Ni}}{m'_{Ni}} << 1$$

Ce qui traduit l'existence d'un processus d'oxydation "sélective" de l'alliage : une partie du nickel de l'alliage n'est pas oxydée et diffuse donc dans la matrice métallique dans le sens oxyde-alliage. L'alliage s'enrichit en nickel pendant l'oxydation. Cette conclusion est en accord avec le résultat des analyses X dispersives en énergie effectuées le long d'une droite perpendiculaire aux couches d'oxyde, loin du joint de grains (fig. 37). On observe un enrichissement en nickel à l'interface métal-oxyde.

6.2.1.3 - Relations entre les constantes cinétiques K_p, e_o, t_o et l'orientation cristalline des faces exposées

Les évolutions des valeurs de K_p , e_o et t_o en fonction de $\theta/2$ sont illustrées sur la figure 58.

Si l'on excepte les angles $\theta/2 = 14°$; 18,5°; 26,5° et 33,5° relatifs aux plans {014} , {013} , {012} et {023} ; les autres angles ne correspondent pas à des plans simples. Ainsi pour les valeurs $\theta/2 = 4°$; 7,5; 15; 20° ; et 25° les plans correspondants sont {0 1 14} , {0 2 15} , {0 4 15} , {0 4 11} et {0 7 15} .

Les relations entre la vitesse d'oxydation, la durée "d'induction" t_o et la valeur e_o dans l'équation $(e - e_o)^2 = K_p . t$ peuvent être exprimées de la façon suivante :

- la vitesse de formation des couches d'oxydes après une période "d'induction" est d'autant plus grande que les faces cristallines exposées présentent des périodes "d'induction" longues. Quant aux valeurs e_o, elles sont d'autant plus négatives que la période "d'induction" est grande.

Le classement des faces cristallines dans l'ordre décroissant des constantes Kp est le suivant :

{023} > {013} > {0 1 14} > {012} > {0 4 11}

{0 2 15} > {0 7 15} > {014} > {0 4 15}

Ou encore, pour les plans d'indices simples, l'ordre est :

{023} > {013} > {012} > {014}

Ce classement n'est pas le même que celui des densités atomiques des plans cristallins. Là encore, l'interprétation se heurte à la complexité des influences possibles :

- les cinétiques des réactions d'interfaces dépendent vraisemblablement de la densité du plan exposé et de façon différente selon l'élément métallique considéré ; cette densité dépend de l'orientation ;

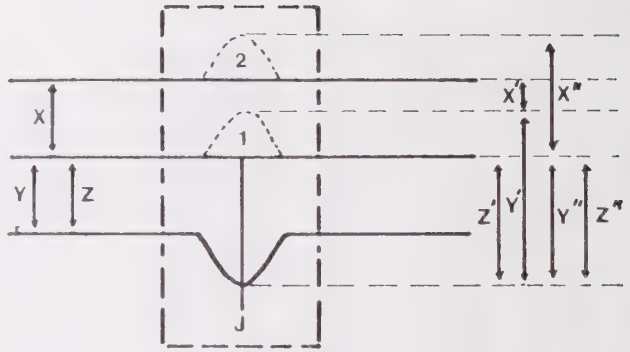
- les relations d'épitaxie influencent sans doute aussi ces cinétiques réactionnelles : la facilité des ajustements de réseau dépend de l'orientation ;

- enfin, les cristaux étant des milieux anisotropes, les coefficients de diffusion des défauts dans les oxydes et des éléments métalliques dans l'alliage dépendent de la direction de propagation dans les réseaux.

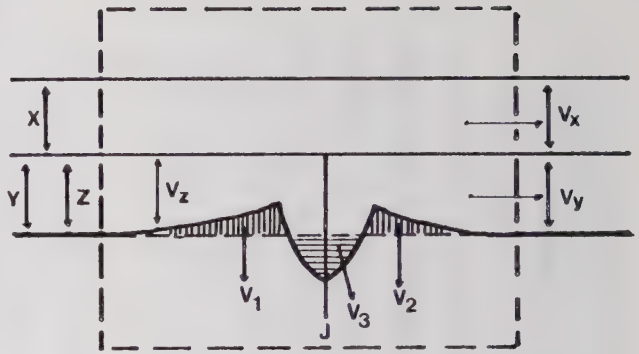
6.2.2 - *Cas de bicristaux*

Nous avons mentionné dans le paragraphe précédent que les rapports des épaisseurs des couches de magnétite et de spinelle (X/Y) sur des monocristaux sont sensiblement égaux à 1, quelles que soient les orientations de ceux-ci. Par contre, dans le cas des bicristaux, ces rapports ne sont plus conservés à l'aplomb des joints de grains. Le rapport est supérieur à 1 pour les bicristaux présentant un pincement à l'aplomb du joint de grains et il devient inférieur à 1 pour les joints qui présentent un phénomène de pénétration. Par contre le rapport $Z/Y \simeq 1$ est bien conservé aussi bien pour le monocristal qu'au niveau du joint de grains, alors qu'on atteindrait, en utilisant la formule du paragraphe 1 de l'annexe, un rapport $Z/Y < 1$ dans le cas d'une pénétration et $Z/Y > 1$ dans le cas d'un pincement.

L'accord avec le calcul serait satisfaisant si l'on observait une variation d'épaisseur d'oxydes au-dessus des zones de pénétration ou pincement, par exemple, dans le cas d'une pénétration, une augmentation d'épaisseur pour le spinelle (zone 1 de la figure 63a) :

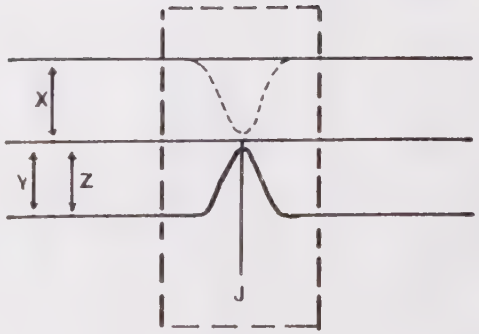


a/

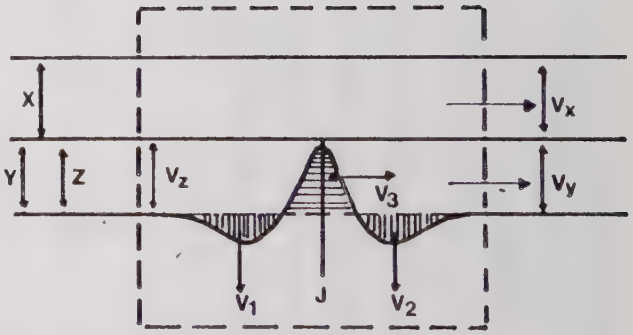


b/

Fig. **63**
Cas de bicristaux présentant
une pénétration



a/



b/

Fig. **64**
Cas de bicristaux présentant
un pincement

$\frac{X'}{Y'} < 1$ et $\frac{Z'}{Y'} < 1$ ou pour la magnétite (zone 2 de de la figure 63a) : $\frac{Z''}{Y''} \simeq 1$, $\frac{X''}{Y''} \simeq 1$.

Or nos résultats d'examens micrographiques n'ont pas permis de mettre en évidence une telle morphologie des couches d'oxydes : dans la plupart des cas, la couche de magnétite conserve une épaisseur constante à l'aplomb des joints de grains. Par contre nous avons observé un phénomène intéressant : l'amincissement de la couche interne de part et d'autre des pénétrations localisées aux joints de grains (fig. 38, 39, 45, 46 et schéma figure 63b).

Une telle morphologie permet de lever l'apparente contradiction mentionnée précédemment, si l'on remarque qu'un raisonnement rigoureux appliqué aux zones des joints de grains doit faite intervenir non pas les épaisseurs d'oxydes X et Y et la distance Z mais les volumes d'oxydes par unité de surface V_X et V_Y et le volume de régression par unité de surface V_Z (fig. 63b) : on peut alors avoir dans une zone suffisamment grande, contenant le joint de grains : $V_X/V_Y = 1$ (sur la figure 63b : $V_1 + V_2 = V_3$).

Les profils observés ne sont pas toujours aussi nets que celui représenté sur la figure 63b mais pour certaines désorientations, les volumes notés V_1 et V_2 s'étendent peut-être sur de larges zones de part et d'autre du joint, rendant ainsi leur détection difficile.

En appliquant le même raisonnement aux cas de pincements, on voit que là aussi le bilan de matière impose des variations locales des épaisseurs des couches d'oxydes : on a représenté sur les figures 64a et 64b deux configurations possibles. La première a été observé dans nos essais sur polycristaux (fig. 19, 28a, 28b),

et la deuxième dans les essais sur bicristaux (fig. 40, 43). L'amincissement de la couche de magnétite caractéristique de la première configuration n'a jamais été observé avec les bicristaux que nous avons utilisés (bicristaux de flexion autour de l'axe <001>) : il n'apparaît peut-être que pour d'autres types de joints

6.3 - *Perspectives*

Cette étude nous a permis de mettre en évidence différents phénomènes liés à la présence des joints de grains dans l'oxydation des aciers inoxydables de type 17-13 dans la vapeur d'eau à 600°C, mais nous avons vu que l'interprétation de ces phénomènes se heurtait souvent à des difficultés. Il nous parait donc utile de mentionner ici quelques problèmes particuliers dégagés au cours de ce travail et d'indiquer dans quel sens il nous semblerait souhaitable d'orienter de futures recherches visant à la compréhension des mécanismes :

1. Nos résultats d'oxydation de bicristaux nous ont montré que, pour la désorientation de 37° on observait une tendance à l'inversion au cours du temps du phénomène de pincement-pénétration. Il serait intéressant de compléter cette étude par des essais de plus longues durées (par exemple 2 000 heures ou plus) afin d'observer si ce phénomène est caractéristique de la désorientation de 37° ou s'il est général pour toutes les désorientations qui donnent lieu à un phénomène de pincement.

2. Il serait utile d'étudier de façon approfondie les structures des joints de grains de l'alliage et de l'oxyde et leurs influences sur les phénomènes de diffusion individuelle des éléments de l'alliage dans les joints de l'alliage et de diffusion des défauts ponctuels dans les joints d'oxydes.

Ce type d'étude pourrait, en particulier, apporter quelques éléments importants pour améliorer la compréhension des phénomènes de pincements ou de pénétration à l'aplomb du joint de grains, ainsi que des mécanismes de formation de la magnétite ; dans la plupart des cas étudiés les interfaces atmosphère-magnétite et magnétite-spinelle restent plans à l'aplomb des joints de grains.

3. Notre analyse des phénomènes montre la nécessité d'étudier de façon systématique le rôle du nickel dans le processus d'oxydation au joint de grains, ainsi que la contribution du chrome à la formation d'oxyde à l'aplomb du joint de grains.

4. En ce qui concerne les couches d'oxydes formées sur les monocristaux, nous avons obtenu les deux résultats expérimentaux suivants :

- les couches de magnétite et de spinelle conservent en cours d'oxydation des épaisseurs voisines ($X/Y \simeq 1$) ;

- le spinelle occupe sensiblement la place laissée libre par l'alliage ($Z/Y \simeq 1$) ;

et nous avons vu qu'un calcul de bilan de matière permettait d'établir une relation entre ces deux phénomènes. Pour expliquer l'ensemble de ces deux résultats, il nous suffirait donc de disposer d'un modèle rendant compte de l'un des deux seulement. Pour cela il serait nécessaire d'effectuer une étude plus approfondie sur le mécanisme de formation des couches d'oxydes.

5. Dans ce travail nous n'avons pas abordé l'aspect mécanique des phénomènes impliqués dans la croissance des couches d'oxydes. On pourrait le compléter par une étude des propriétés mécaniques des couches d'oxydes. Les cinétiques d'oxydation et en particulier le phénomène de "break through" peuvent dépendre de facteurs comme

la plasticité ou la fragilité des couches d'oxydes, qui eux-mêmes dépendent peut-être de l'orientation cristalline des surfaces exposées et de désorientation des joints.

6. Tous les résultats présentés ont été obtenus avec la même préparation de surface (polissage électrolytique) et à la même température (600°C). Des informations complémentaires pourraient être apportées par une étude faisant varier de façon systématique ces facteurs.

7. Enfin il parait nécessaire de compléter ce travail par l'utilisation d'autres types de joint (par exemple, des joints de flexion autour de l'axe <011>). On pourrait ainsi savoir si les caractéristiques d'oxydation aux joints de grains de flexion autour de l'axe <001> se retrouvent dans d'autres types de joints ou encore s'il apparait un comportement particulier des joints de macles.

Par ailleurs, il serait intéressant de savoir si le phénomène d'amincissement de la magnétite peut être observé pour ces autres types de joints.

CONCLUSION

Les essais que nous avons présentés ont été réalisés essentiellement dans le but d'étudier le comportement à l'oxydation à haute température des joints de grains d'aciers inoxydables austénitiques. En effet, bien que les travaux concernant le comportement global des polycristaux dans ces conditions soient nombreux, aucune étude détaillée des aspects intergranulaires de ces phénomènes de corrosion n'avait, à notre connaissance, été entreprise. Il a toutefois été signalé qu'en présence de vapeur d'eau et/ou d'oxygène les joints de grains des aciers inoxydables austénitiques pouvaient présenter une morphologie d'oxydation très particulière, caractérisée par des pincements ou des pénétrations. Il nous a donc paru intéressant d'étudier de façon plus détaillée ces phénomènes localisés aux joints de grains.

L'emploi de bicristaux de flexion symétriques d'axe <001> d'un acier inoxydable 17-13 nous a permis d'observer le comportement individuel de leurs joints, ainsi que des cristaux qui les composent.

Ainsi les phénomènes de pénétrations ou des pincements ont été observés dès les premières quarante-huit heures sur ces bicristaux oxydés dans la vapeur d'eau à 600°C.

Ces phénomènes dépendent étroitement de la désorientation, mais ils ne sont pas directement reliés aux énergies intergranulaires des métaux cubiques à faces centrées.

Les profondeurs de pénétration maximales ont été observées aux petits et grands angles de désorientation ; par contre pour les angles intermédiaires, on observe principalement des phénomènes de pincement .

On constate également que la vitesse d'oxydation des monocristaux d'acier inoxydable 17-13 dépend de l'orientation cristalline de la surface exposée.

Les examens et analyses que nous avons pu effectuer sur les couches d'oxydes et la matrice métallique nous ont permis de caractériser de façon assez précise le comportement des joints de grains. Ces résultats nous paraissent tout à fait originaux et ils mettent en évidence une morphologie de corrosion très différente de celle qu'on peut observer en présence de milieux liquides.

Bien que des raisonnements simples sur les bilans de matière permettent d'établir certaines relations entre différentes constatations, nous sommes encore loin d'une interprétation complète et définitive des phénomènes observés. Il apparait que les mécanismes en jeu font intervenir un grand nombre de facteurs différents et interagissant, ce qui rend toute tentative d'établissement d'un modèle particulièrement difficile.

Nous espérons toutefois que les éléments que nous présentons permettront d'éclairer sous un angle nouveau la recherche de mécanismes et ouvriront la voie à des études plus théoriques.

ANNEXE

On pose :

x_{Fe}^{a} : fraction massique de Fe dans l'alliage

x_{Cr}^{a} : fraction massique de Cr dans l'alliage

x_{Ni}^{a} : fraction massique de Ni dans l'alliage

x_{Fe}^{s} : fraction massique de Fe dans le spinelle

x_{Cr}^{s} : fraction massique de Cr dans le spinelle

x_{Ni}^{s} : fraction massique de Ni dans le spinelle

x_{Fe}^{m} : fraction massique de Fe dans la magnétite

x_{Cr}^{m} : fraction massique de Cr dans la magnétite

x_{Ni}^{m} : fraction massique de Ni dans la magnétite

ρ_a : masse volumique de l'alliage, supposée indépendante de la composition

ρ_s : masse volumique du spinelle

ρ_m : masse volumique de la magnétite.

En considérant que les masses atomiques du fer, du chrome et du nickel sont sensiblement identiques ($M_{Fe} \simeq M_{Cr} \simeq M_{Ni} \simeq 55$) on obtient pour la quantité $x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Ni}$ dans la magnétite ou dans le spinelle une valeur égale à 0,72. On pose :

f_m : fraction massique totale du fer, du chrome et du nickel ($x_{Fe}^{m} + x_{Cr}^{m} + x_{Ni}^{m}$) dans la magnétite = 0,72

f_s : fraction massique totale du fer, du chrome et du nickel ($x_{Fe}^{s} + x_{Cr}^{s} + x_{Ni}^{s}$) dans le spinelle = 0,72

1. *Calcul de la régression de l'alliage après l'oxydation*
(voir schéma figure 65)

On pose :

Z : distance de régression de l'alliage
X : épaisseur de la magnétite
Y : épaisseur du spinelle

Dans la magnétite $x_{Cr}^{m} = x_{Ni}^{m} = 0$.

Entre les instants 0 et t :

Par unité de surface, nous avons :

. masse de Fe passée dans les oxydes : $m_{Fe} = x_{Fe}^{m} \cdot f_m \cdot X + x_{Fe}^{s} \cdot f_s \cdot Y$ (1)

. masse de Cr passée dans les oxydes : $m_{Cr} = x_{Cr}^{s} \cdot f_s \cdot Y$ (2)

. masse de Ni passée dans les oxydes : $m_{Ni} = x_{Ni}^{s} \cdot f_s \cdot Y$ (3)

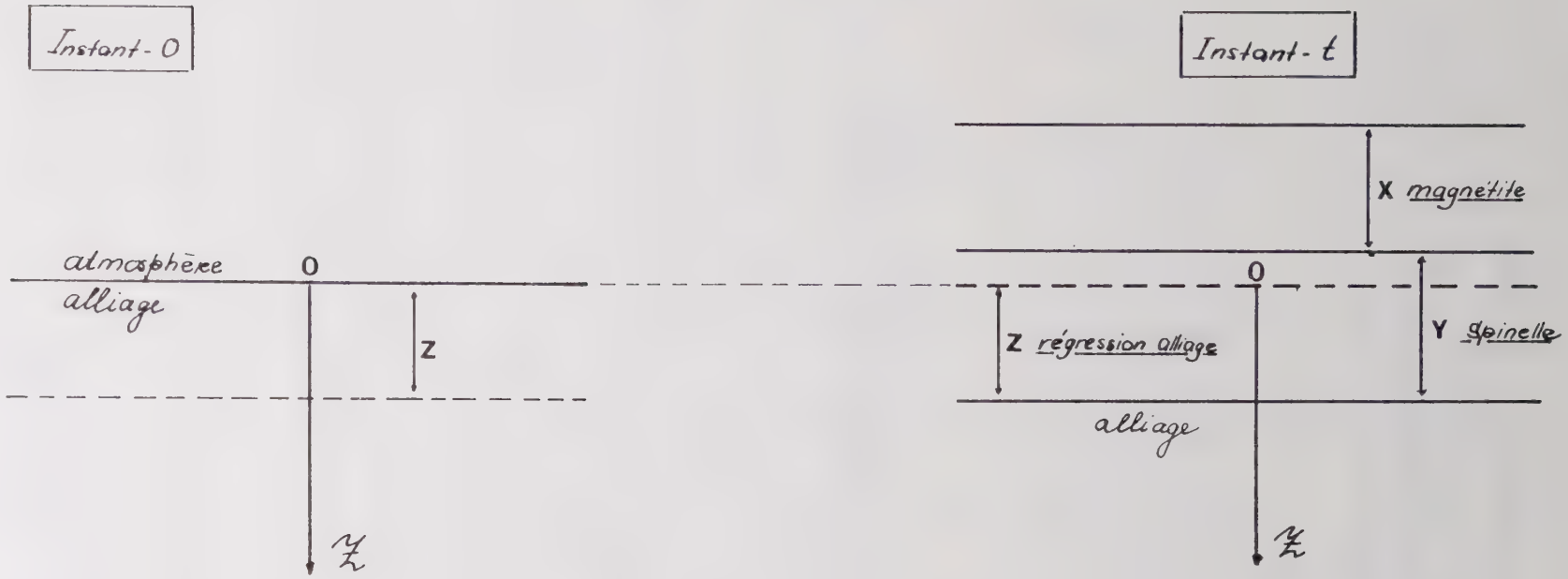


Fig. 65
Couches d'oxydes et régression de l'alliage : notations utilisées

. masse totale Fe + Cr + Ni passée dans les oxydes :

$$x_{Fe}^{m} \cdot \rho_m . X + (x_{Fe}^{s} + x_{Cr}^{s} + x_{Ni}^{s}) . \rho_s \cdot Y \qquad (4)$$

. régression de l'alliage :

$$Z = \frac{x_{Fe}^{m} \cdot \rho_m . X + (x_{Fe}^{s} + x_{Cr}^{s} + x_{Ni}^{s}) . \rho_s . Y}{\rho_a} \qquad (5)$$

D'où :

$$\frac{Z}{Y} = \frac{x_{Fe}^{m} \cdot \rho_m \cdot \frac{X}{Y} + (x_{Fe}^{s} + x_{Cr}^{s} + x_{Ni}^{s}) \cdot \rho_s}{\rho_a} \qquad (6)$$

L'équation (6) permet de vérifier si "le spinelle occupe la place laissée libre par l'alliage"ou non.

2. *Bilan de matière en cours d'oxydation*

Les masses de Fe, Cr, Ni passées dans les oxydes par unité de surface sont données par les équations (1), (2) et (3) (paragraphe 1 de cette annexe).

Dans l'hypothèse d'une oxydation non sélective, on aurait, par unité de surface :

. masse de Fe qui passerait dans les oxydes : $m'_{Fe} = x_{Fe}^{a} \cdot \rho_a \cdot Z$ (7)

. masse de Cr qui passerait dans les oxydes : $m'_{Cr} = x_{Cr}^{a} \cdot \rho_a \cdot Z$ (8)

. masse de Ni qui passerait dans les oxydes : $m'_{Ni} = x_{Ni}^{a} \cdot \rho_a \cdot Z$ (9)

Le rapport de la masse de métal M passée dans les oxydes à la masse totale de métal M qui passerait dans les oxydes est donc :

$$\frac{m_{Fe}}{m'_{Fe}} = \frac{x_{Fe}^{m} \cdot \rho_m \cdot X + x_{Fe}^{s} \cdot \rho_s \cdot Y}{x_{Fe}^{a} \cdot \rho_a \cdot Z}$$

$$\frac{m_{Cr}}{m'_{Cr}} = \frac{x_{Cr}^{s} \cdot \rho_s \cdot Y}{x_{Cr}^{a} \cdot \rho_a \cdot Z}$$

$$\frac{m_{Ni}}{m'_{Ni}} = \frac{x_{Ni}^{s} \cdot \rho_s \cdot Y}{x_{Ni}^{a} \cdot \rho_a \cdot Z}$$

En déduisant Z de l'équation (5), on obtient :

$$\frac{m_{Fe}}{m'_{Fe}} = \frac{x_{Fe}^{m} \cdot \rho_m \cdot \frac{X}{Y} + x_{Fe}^{s} \cdot \rho_s}{x_{Fe}^{a} \cdot x_{Fe}^{m} \cdot \rho_m \cdot \frac{X}{Y} + x_{Fe}^{a} \cdot (x_{Fe}^{s} + x_{Cr}^{s} + x_{Ni}^{s}) \cdot \rho_s} \qquad (10)$$

$$\frac{m_{Cr}}{m'_{Cr}} = \frac{x_{Cr}^{s} \cdot \rho_s}{x_{Cr}^{a} \cdot x_{Fe}^{m} \cdot \rho_m \cdot \frac{X}{Y} + x_{Cr}^{a} \cdot (x_{Fe}^{s} + x_{Cr}^{s} + x_{Ni}^{s}) \cdot \rho_s} \qquad (11)$$

$$\frac{m_{Ni}}{m'_{Ni}} = \frac{x_{Ni}^{s} \cdot \rho_s}{x_{Ni}^{a} \cdot x_{Fe}^{m} \cdot \rho_m \cdot \frac{X}{Y} + x_{Ni}^{a} \cdot (x_{Fe}^{s} + x_{Cr}^{s} + x_{Ni}^{s}) \cdot \rho_s} \qquad (12)$$

Ces rapports peuvent donner une indication sur la sélectivité de l'oxydation des éléments de l'alliage.

3. *Données numériques*

On adopte pour f_m et f_s la valeur de 0,72 (voir la condition exposée au début de cette annexe) et pour les fractions massiques des éléments dans les oxydes des moyennes des valeurs obtenues par analyses X dispersive en énergie :

$$x_{Cr}^{s} = 0,22 \pm 0,02$$

$$x_{Fe}^{s} = 0,37 \pm 0,02$$

$$x_{Ni}^{s} = 0,13 \pm 0,04$$

$$x_{Fe}^{m} = 0,72$$

B I B L I O G R A P H I E

/1/ WARZEE M., HENNAUT J., MAURICE M., BERGE Ph. -
Mém. Sci. Rev. Métall., 62 (1965) 239.

/2/ WARZEE M., HENNAUT J., DE DORLODOT P., FAVRESSE L., SONNEN C., BERGE Ph. -
Journées Intern. d'Etudes sur l'Oxydation des Métaux, SERAI, Bruxelles (1965).

/3/ JANSSON S., HÜBNER W., ÖSTBERG G., DE POURBAIX P. -
Br. Corros. J. 4 (1969) 21.

/4/ CASTRO R., DECROIX J. -
Corros. Anticorros. 11 (1963) 219.

/5/ SHARP W.B.A. -
4th Intern. Cong. Met. Corros., Amsterdam (1969).

/6/ ULLER L. -
Thèse, PARIS (1980).

/7/ LEGGETT R.D., PAXTON H.W. -
Corros. Sci. 2 (1962) 211.

/8/ MIELUCH J., SMIALOWSKI M. -
Corros. Sci. 4 (1964) 237.

/9/ BOOS J.Y. -
Thèse, PARIS (1971).

/10/ MONNIER A. -
Mémoire C.N.A.M. (1972).

/11/ DESESTRET A., EPELBOIN I., FROMENT M., GUIRALDENQ P. -
Corros. Sci. 8 (1968) 225.

/12/ VIGNAUD C. -
Thèse, PARIS (1973).

/13/ BEAUNIER L., FROMENT M. -
C.R. Hebd. Seance Acad. Sci., Ser. C 278 (1974) 667.

/14/ ASSASSA W., BEAUNIER L., DESESTRET A., FROMENT M., GUIRALDENQ P. -
Scr. Metall. 8 (1974) 533.

/15/ FROMENT M., VIGNAUD C. -
Métaux (Corros.-Ind.), 581 (1974) 1.

/16/ FROMENT M., VIGNAUD C.-
Métaux (Corros.-Ind.) 582 (1974) 67.

/17/ LE MAY I. -
3rd Intern. Cong. Met. Corros., MOSCOW (1966).

/18/ BITTEL J.T., SJODAHL L.H., WHITE J.F. -
Corros. 25 (1969) 7.

/19/ WOOD G.C. -
Corros. Sci. 2 (1961) 173.

/20/ CHEVENARD P., WACHE K. -
Rev. Metall. 45 (1948) 121.

/21/ BENARD J., HERTZ J., YEANNIN Y., MOREAU J. -
Mém. Sci. Rev. Métall. 57 (1960) 389.

/22/ WOOD G.C., HODGKIESS T., WHITTLE D.P. -
Corros. Sci. 6 (1966) 129.

/23/ DECROIX J., DEVIN R., CASTRO R. -
Mém. Sci. Rev. Métall. 60 (1963) 665.

/24/ GESMUNDO F. -
Oxid. Met. 12 (1978) 205.

/25/ RICHARDSON F.D., JEFFES J.H.E. -
J. Iron Steel Inst. 160 (1948) 121.

/26/ SEYBOLT A.U. -
J. Electrochem. Soc. 107 (1960) 147.

/27/ EDSTRÖM J.O. -
J. Iron Steel Inst. 185 (1957) 450.

/28/ CAPLAN D., COHEN M. -
Trans. AIME 194 (1952) 1057.

/29/ YEARIAN H.J., RANDELL E.C., LONGO T.A. -
Corros. 12 (1956) 55.

/30/ NIZHEL'SKIY P.E., KOZYAVKIN A.A. -
Russian Metall. 5 (1974) 48.

/31/ YEARIAN H.J., DERBYSHIRE W.D., RADAVICH J.F. -
Corros. 13 (1957) 65.

/32/ CAPLAN D., COHEN M. -
Corros. 15 (1959) 57.

/33/ RADAVICH J.F. -
ASTM ; Special Publication 171 (1955) 89.

/34/ ERICSSON T. -
Oxid. Met. 2 (1970) 173.

/35/ ERICSSON T. -
4th Intern. Cong. Met. Corros., Amsterdam (1969).

/36/ BERGE Ph. -
4th Cong. of European Cole and Steel Community (1968).

/37/ WOZALDO G.P., PEARL W.L. -
Corros. 21 (1965) 355.

/38/ CONDIT R.H., HOLT J.B. -
J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1192.

/39/ McCOY H.E. -
Corros. 21 (1965) 84.

/40/ WARZEE M., HENNAUT J., MAURICE M., SONNEN C., WATY J., BERGE Ph. -
J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 670.

/41/ WARZEE M., RUSTON W.R., DE DORLODOT P., HENNAUT J., BERGE Ph. -
3th Intern. Cong. Met. Corros., MOSCOW (1966).

/42/ COX M.G.C., McENANEY B., SCOTT V.D. -
Philos. Mag. 23 (1973) 309.

/43/ LAI D., BORG R.J., BRABERS M.J., MACKENZIE J.D., BIRCHENALL C.E. -
Corros. 17 (1961) 109.

/44/ McCOULLOUGH H.M., FONTANA M.G., BECH F.M. -
Trans. AMS 43 (1951) 404.

/45/ YEARIAN H.J., BOREN H.E., WARR R.E. -
Corros. 12 (1956) 45.

/46/ YEARIAN H.J., KORTRIGHT J.M., LANGENHEIM R.H. -
J. Chem. Phys. 22 (1954) 1196.

/47/ FRANCOMBE M.H. -
J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 37.

/48/ ARMIJO J.S. -
Oxid. Met. 1 (1969) 171.

/49/ FRANCIS J.M. -
J. Appl. Chem. 16 (1966) 264.

/50/ WOOD G.C., WHITTLE D.P. -
Corros. Sci. 4 (1964) 263.

/51/ HICKS F.G., HOLMES D.R., MEADOWCROFT D.B. -
4th Intern. Cong. Met. Corros., Amsterdam (1969).

/52/ HAY K.A., HICKS F.G., HOLMES D.R. -
Werkst. Korros. 21 (1970) 917.

/53/ WOOD G.C., WHITTLE D.P. -
Corros. Sci. 4 (1964) 293.

/54/ WHITTLE D.P. -
Ph.D. Thesis, Univ. of Manchester (1965).

/55/ WITTLE D.P., WOOD G.C., EVANS D.J., SCULLY D.B. -
Acta Metall. 15 (1967) 1747.

/56/ WOOD G.C., WHITTLE D.P. -
Corros. Sci. 7 (1967) 763.

/57/ COX M.G.C., McENANEY B., SCOTT V.D. -
Philos. Mag. 26 (1972) 839.

/58/ COX M.G.C., McENENEY B., SCOTT V.D. -
Philos. Mag. 31 (1975) 331.

/59/ SMELTZER W.W. -
Acta Metall. 8 (1960) 268.

/60/ KUBASCHEWSKI O., HEYMER G. -
Acta Metall. 8 (1960) 416.

/61/ LLOYD G.O., SAUNDERS S.R.J., KENT B., FURSEY A. -
Corros. Sci. 17 (1977) 269.

/62/ HOWES V.R., RICHARDSON C.N. -
Corros. Sci. 9 (1969) 385.

/63/ RUTHER W.E., GREENBERG S. -
J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1116.

/64/ DECROIX J.H. -
WIRE and WIRE Prod. 38 (1963) 497.

/65/ SASA K., NAKAYAMA T. -
Corros. Sci. 17 (1967) 783.

/66/ GULBRANSEN E.A., ANDREW K.F. -
J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 560.

/67/ KOHL F.J., STEARNS C.A. -
NASA Technical Mem. TNX 52879 (1970).

/68/ KIM Y.W. -
Ph. D. Thesis, Univ. Pennsylvania (1969).

/69/ TEDMAN C.S. Jr. -
J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 766.

/70/ WOOD G.C., HOBBY M.G., VASZKO B. -
J. Iron Steel Inst. 202 (1964) 685.

/71/ DUNITZ J.B., ORGEL L.E. -
J. Phys. Chem. Solids. 3 (1957) 20.

/72/ WARZEE M., MAURICE M., SONNEN C., WATY J., BERGE Ph.,
Rev. Métall. (1964) 593.

/73/ OSTBERG G., UNNENBERG L., DE POURBAIX M., JANSSON S.,
HUBNER W., HAMMAR L. -
Trans. Am. Nucl. Soc. 8 (1965) 122.

/74/ JANSSON S., LEHTINEN B. -
Métallurgie 7 (1967) 61.

/75/ LEISTIKOW S., POTT E. -
EURFNR-965, KFK 1476 (1971).

/76/ BOARD J., HOLYFIELD G., DALLEY J. -
Journées Intern. d'Etudes sur l'Oxydation des Métaux
SERAI, Bruxelles (1965).

/77/ CROLL J.E., WALLWORK G.R. -
Oxid. Met. 1 (1969) 55.

/78/ MORIS L. -
Handbook of Stainless Steels, Mc Graw-Hill, 1977.

/79/ CORIOU H., GRALL L., MAHIEU C., PELRAS M., PEREZ A. -
Mém. Sci. Rev. Métall. 65 (1968) 643.

/80/ GRALL L. -
BIST n° 139, Juillet-Août 1969.

/81/ HOBBY H.G., WOOD G.C. -
Oxid. Met. 1 (1969) 23.

/82/ MANGONE R.J., SLUNDER C.J., HALL A.M. -
Summary Report, ACI Project n° 32
Battelle Memorial Institut, July 1958.

/83/ CAPLAN D.
Nature 205 (1965) 690.

/84/ ARMANET F., MOULIN P., HUNTZ A.M., VEJUX A.,
BERANGER G. -
Mem. Sci. Rev. Metall. 76 (1979) 119.

/85/ GOUX C. -
Mém. Sci. Rev. Métall. 63 (1961) 10.

/86/ LEVY J. -
Ecole d'été de Métallurgie Physique, GASSIN 1973.

/87/ SAINFORT G. -
Ecole d'été de Métallurgie Physique, GASSIN 1973.

/88/ ADDA Y., DUPOUY J.M., PHILIBERT J., QUERE Y. -
Eléments de Métallurgie Physique, Tome 3, éd. C.E.A., 1978.

/89/ LANGE F.F. -
Acta Metall. 15 (1967) 311.

/90/ FRIEDEL J. -
"Dislocation", Pergamon Press, London (1964).

/91/ READ W.T. -
"Dislocation dans les cristaux ", Dunond, Paris (1957).

/92/ ROSENHEIN W. -
Metallurgist., Suppl. to the Engeneer 1 (1925) 2
ibid, 144 (1927) 422.

/93/ HARGREAVES F., HILLS R.J. -
J. Inst. Met. 41 (1929) 257.

/94/ AUST K.T., CHALMERS B. -
Proc. Roy. Soc. A 201 (1950) 210, et 204 (1950) 359.

/95/ BURGERS J.M. -
Proc. Phys. Soc. 52 (1940) 23.

/96/ GJOSTEIN N.A., RHINES F.N. -
Acta Metall. 7 (1959) 319.

/97/ VAN DER MERWE J.W. -
Proc. Phys. Sco., London, Sect. A 63 (1950) 616.

/98/ FRIEDEL J., CULLITY B.D., CRUSSARD C. -
Acta Metall. 1 (1953) 79.

/99/ GOUX C. -
Acta Metall., 11 (1963) 111.

/100/ BISHOP G.H., CHALMERS B. -
Scr. Metall. 2 (1968) 133.

/101/ BAROUX B., BISCONDI M., GOUX C. -
Phys. Stat. Sol. 38 (1970) 415.

/102/ BOLLMANN W. -
"Crystal defects and Crystal interfaces",
Springer Verlag, Berlin (1970).

/103/ BOLLMANN W., MICHAUT B., SAINFORT G. -
Phys. Stat. Sol (a) (1972) 637.

/104/ GLEITER H. -
Phys. Stat. Sol (b) 45 (1971) 9.

/105/ PUMPHREY P.H. -
Scr. Metall. 6 (1972) 107.

/106/ GOUX C. -
Can. Metall. Q., 13 (1974) 9.

/107/ DAHL J.E. Jr., Scr. Metall. 4 (1970) 977.

/108/ HASSON G., GUILLOT J.B., BAROUX B., GOUX C. -
Phys. Stat. Sol. (a) 2 (1970) 551.

/109/ WEINS M.J., GLEITER H., CHALMERS B. -
J. of Appl. Phys. 42 (1971) 2639.

/110/ WEINS M.J. -
Surf. Sci. 31 (1972) 138.

/111/ HASSON G. -
Thèse, PARIS (1972).

/112/ HASSON G., BOOS J.Y., HERBEUVAL I., BISCONDI M., GOUX C. -
Surf. Sci. 31 (1972) 115.

/113/ DAHL R.F., BEELER J.R., BOURQUIN R.D. -
"The nature and behaviour of grain boundaries", Plenum Press, New-York, 1972.

/114/ LODGE K.W., FLECHTER N.H. -
Philos. Mag. 31 (1975) 529.

/115/ HASSON G., GOUX C. -
C.R. Hebd. Seance Acad. Sci., Ser. C 273 (1971) 649.

/116/ ACHTER M.R., SMOLUCHOWSKI R.S. -
Phys. Rev. 76 (1949) 470.

/117/ TURNBULL D., HOFFMAN R.E. -
Acta Metall. 2 (1954) 419.

/118/ TURNBULL D., HOFFMAN R.E. -
Acta Metall. 4 (1956) 97.

/119/ WEINS M.J., CHALMERS B. -
Spring AIME Meeting (1971).

/120/ FISHER J.C. -
J. Appl. Phys. 22 (1951) 74.

/121/ WHIPPLE R.T.P. -
Philos. Mag. 45 (1954) 1225.

/122/ SUZUOKA T. -
Trans. Jpn. Inst. Met. 2 (1961) 25.

/123/ SUZUOKA T. -
Trans. Jpn. Inst. Met. 2 (1961) 176.

/124/ HENDRICKSON A.A., MACHLIN E.S. -
Trans. AIME, 200 (1954) 1035.

/125/ BAKER C., WUTTI G.M., BIRBAUM H.K. -
Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl. 9 (1968) 268.

/126/ HWANG J.C.M., BALLUFI R.W. -
J. Appl. Phys. 50 (1979) 1339.

/127/ BORISOV V.T., GOLIKOV V.M., SCHERBEDINSKY G.V. -
Fiz. Met. Metalloved., 17 (1964) 881.

/128/ BORISOV V.T., GOLIKOV V.M., SCHERBEDINSKY G.V. -
"Diffusion Processes in Metals", V.N. Svechnikov
Edit. (1970).

/129/ GUIRALDENQ P. -
Colloques internationaux du CNRS
"Les joints intergranulaires dans les métaux"
St-Etienne (1975).

/130/ GUIRALDENQ P., POYET P. -
Mém. Sci. Rev. Metall. 70 (1973) 715.

/131/ CHARNOCK W., NUTTING J. -
Metal. Sc. J. 1 (1967) 123.

/132/ ASSASSA W., GUIRALDENQ P. -
Métaux (Corros. Ind.) 11 (1977) 170.

/133/ PUMPHREY P.H. -
Scr. Metall. 9 (1975) 151.

/135/ ASSASSA W., GUIRALDENQ P., BEAUNIER L., FROMENT M. -
Colloques Internationaux du CNRS : "Les joints intergranulaires dans les métaux", St-Etienne (1975).

/135/ HAYNES C.W., SMIALOWSKI R. -
Acta Metall. 3 (1955) 130.

/136/ RIEU J. -
Thèse, PARIS (1969).

/137/ BOOS J.Y., DUQUAIRE B., FAURE F., LEROY F., RANSON C., RIEU J. -
Mém. Sci. Rev. Metall. 68 (1971) 443.

/138/ BOOS J.Y., GOUX C. -
C.R. Bebd. Seance Acad. Sci., Ser. C 271 (1970) 980.

/139/ FLIS J. -
Br. Corros. J. 3 (1968) 182.